

PAT-NO:

JP02001102199A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001102199 A

TITLE: PLASMA TREATMENT APPARATUS AND METHOD THEREFOR

PUBN-DATE: April 13, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKAMURA, KOSUKE

N/A

KITAMURA, KEIMEI

N/A

SAWADA, KOJI

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

N/A

APPL-NO: JP2000155549

APPL-DATE: May 26, 2000

PRIORITY-DATA: 11212872 ( July 27, 1999)

INT-CL (IPC): H05H001/24, B01J019/08 , C23C016/509 , H01L021/205 , H01L021/027  
 , H01L021/3065 , H05H001/46

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma treatment apparatus that may prevent electric field concentration, arc, destruction of the protective layer, thermal destruction, and irregular discharge, and improve the durability of the protective layer.

SOLUTION: A pair of electrodes 2 and 3 is arranged in a chamber 1. A plasma generation gas is introduced into the chamber 1. Supplied between the electrodes 2 and 3 is an electric field of alternate or pulse current to generate a dielectric barrier discharge under about an atmospheric pressure. The dielectric barrier discharge generates plasma from the plasma generation gas to treat an object with the plasma. The surface of the electrodes 2 and 3 is coated with a protective layer of a glass material formed by heat fusion, whose pin hole is extremely small to protect the electrodes 2 and 3.

COPYRIGHT: (C)2001.JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-102199

(P2001-102199A)

(43)公開日 平成13年4月13日(2001.4.13)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テグト(参考)
H 0 5 H	1/24	H 0 5 H	1/24
B 0 1 J	19/08	B 0 1 J	19/08
C 2 3 C	16/509	C 2 3 C	16/509
H 0 1 L	21/205	H 0 1 L	21/205
	21/027	H 0 5 H	1/46
			M

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-155549(P2000-155549)

(22)出願日 平成12年5月26日(2000.5.26)

(31)優先権主張番号 特願平11-212872

(32)優先日 平成11年7月27日(1999.7.27)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72)発明者 中村 康輔

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 北村 啓明

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 澤田 康志

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74)代理人 100087767

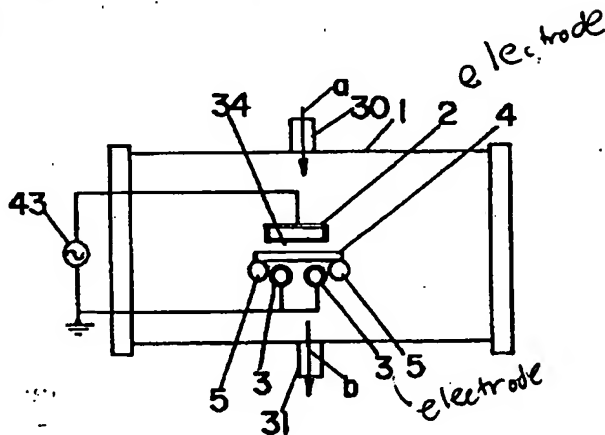
弁理士 西川 恵清 (外1名)

(54)【発明の名称】 プラズマ処理装置及びプラズマ処理方法

(57)【要約】

【課題】 電界集中、火花放電、保護層の破壊、被処理物の熱的破壊、不均一な放電の発生を防止することができ、また、保護層の耐久性を向上させることができるプラズマ処理装置を提供する。

【解決手段】 対をなす電極2、3をチャンバー1内に設ける。チャンバー1内にプラズマ生成用ガスを導入すると共に対をなす電極2、3の間に交流またはパルス状の電界を印加することにより電極2、3の間に大気圧近傍の圧力下で誘電体バリア放電を発生させる。この誘電体バリア放電でプラズマ生成用ガスからプラズマを生成すると共にこのプラズマで電極2、3の間に導入された被処理物4をプラズマ処理する。プラズマ処理装置内に、対をなす電極2、3の少なくとも一方の表面にガラス質で熱融着により形成された保護層を設ける。ピンホールが極めて少ない保護層で電極2、3を保護することができる。



- 1...チャンバー
- 2...電極
- 3...電極
- 4...被処理物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対をなす電極をチャンバー内に設け、チャンバー内にプラズマ生成用ガスを導入すると共に対をなす電極の間に交流またはパルス状の電界を印加することにより電極の間に大気圧近傍の圧力下で誘電体バリア放電を発生させ、この誘電体バリア放電でプラズマ生成用ガスからプラズマを生成すると共にこのプラズマで電極の間に導入された被処理物をプラズマ処理するプラズマ処理装置において、対をなす電極の少なくとも一方の表面にガラス質で熱融着により形成された保護層を設けて成ることを特徴とするプラズマ処理装置。

【請求項2】 保護層を設ける電極をシームレスで筒状に形成して成ることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理装置。

【請求項3】 電極部材の端部を空隙なく密着させて接合することによって、保護層を設ける電極を筒状に形成して成ることを特徴とする請求項1に記載のプラズマ処理装置。

【請求項4】 電極部材の端部を高周波溶接によって接合することを特徴とする請求項3に記載のプラズマ処理装置。

【請求項5】 電極の表面を粗面化処理した後、電極の表面に熱融着によりガラス質の保護層を形成して成ることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項6】 ガラス質材料をスプレー掛けあるいは浸け掛けし、400～1000℃でガラス質材料を熱融着して保護層を形成して成ることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項7】 ガラス質材料のスプレー掛けあるいは浸け掛けと、ガラス質材料の熱融着とを交互に複数回行って保護層を形成して成ることを特徴とする請求項6に記載のプラズマ処理装置。

【請求項8】 プラズマ生成用ガスが不活性ガスあるいは不活性ガスと反応ガスの混合気体であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項9】 対をなす電極の少なくとも一方を冷媒で冷却することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項10】 冷媒がイオン交換水であることを特徴とする請求項9に記載のプラズマ処理装置。

【請求項11】 筒状に形成される電極の内面を冷媒の流路として形成して成ることを特徴とする請求項9又は10に記載のプラズマ処理装置。

【請求項12】 保護層の形成の際に電極の流路側の表面に発生する異物を除去することを特徴とする請求項11に記載のプラズマ処理装置。

【請求項13】 電極の流路側の表面に耐食層を形成して成ることを特徴とする請求項11又は12に記載のプラズマ処理装置。

## プラズマ処理装置。

【請求項14】 冷媒が不凍性及び絶縁性を有することを特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項15】 保護層が厚み0.1～2mmであることを特徴とする請求項1乃至14のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項16】 保護層が耐電圧1～30kVであることを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項17】 対をなす電極の間に印加する交流電界の周波数が1kHz～200MHzであることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項18】 対をなす電極の間のギャップが1～20mmであることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項19】 金属製のチャンバーの内面に絶縁層を形成して成ることを特徴とする請求項1乃至18のいずれかに記載のプラズマ処理装置。

【請求項20】 請求項1乃至19のいずれかに記載のプラズマ処理装置でプラズマ処理を行うことを特徴とするプラズマ処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被処理物の表面に存在する有機物等の異物のクリーニング、レジストの剥離、有機フィルムの密着性の改善、金属酸化物の還元、製膜、表面改質、液晶用ガラス基板の表面クリーニングなどのプラズマ処理を行うためのプラズマ処理装置及びプラズマ処理方法に関するものであって、特に、精密な接合が要求される電子部品の表面クリーニング等に応用されるものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、アルゴンやヘリウムなどのプラズマ生成用ガスの雰囲気中で一対の電極間に交流電界を印加して放電を発生させることによってプラズマを生成し、このプラズマを被処理物に供給して表面改質処理などに利用することが行われている。例えば、平行対向型の電極を使用したプラズマ処理装置としては特開平4-358076号公報に記載されているようなものがあり、また、管状の電極を使用したプラズマ処理装置としては特開平6-96718号公報に記載されているようなものがある。このようなプラズマ処理装置用の電極は金属製であるので、そのまま用いると、プラズマによるスパッタリングやプラズマ生成用ガスによる腐食を受けて寿命が短く、また、スパッタリングにより生じた不純物が被処理物に付着して被処理物が汚染されるとい

う問題があり、さらに、異常放電が生じやすいという問題があった。

50. ことを特徴とするものである。

【0013】また、本発明の請求項6に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至5のいずれかの構成に加えて、ガラス質材料をスプレー掛けあるいは掛け掛けし、400～1000℃でガラス質材料を熱融着して保護層32を形成して成ることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の請求項7に係るプラズマ処理装置は、請求項6の構成に加えて、ガラス質材料のスプレー掛けあるいは掛け掛けと、ガラス質材料の熱融着とを交互に複数回行って保護層32を形成して成ることを特徴とするものである。

【0015】また、本発明の請求項8に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至7のいずれかの構成に加えて、プラズマ生成用ガスが不活性ガスあるいは不活性ガスと反応ガスの混合気体であることを特徴とするものである。

【0016】また、本発明の請求項9に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至8のいずれかの構成に加えて、対をなす電極2、3の少なくとも一方を冷媒で冷却することを特徴とするものである。

【0017】また、本発明の請求項10に係るプラズマ処理装置は、請求項9の構成に加えて、冷媒がイオン交換水であることを特徴とするものである。

【0018】また、本発明の請求項11に係るプラズマ処理装置は、請求項9又は10の構成に加えて、筒状に形成される電極2、3の内側を冷媒の流路33として形成して成ることを特徴とするものである。

【0019】また、本発明の請求項12に係るプラズマ処理装置は、請求項11の構成に加えて、保護層32の形成の際に電極2、3の流路33側の表面に発生する異物を除去することを特徴とするものである。

【0020】また、本発明の請求項13に係るプラズマ処理装置は、請求項11又は12の構成に加えて、電極2、3の流路33側の表面に耐食層12を形成して成ることを特徴とするものである。

【0021】また、本発明の請求項14に係るプラズマ処理装置は、請求項9乃至13のいずれかに構成に加えて、冷媒が不凍性及び絶縁性を有することを特徴とするものである。

【0022】また、本発明の請求項15に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至14のいずれかの構成に加えて、保護層32が厚み0.1～2mmであることを特徴とするものである。

【0023】また、本発明の請求項16に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至15のいずれかの構成に加えて、保護層32が耐電圧1～30kVであることを特徴とするものである。

【0024】また、本発明の請求項17に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至16のいずれかの構成に加えて、対をなす電極2、3の間に印加する交流電界の周波数が1kHz～200MHzであることを特徴とするものである。

のである。

【0025】また、本発明の請求項18に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至17のいずれかの構成に加えて、対をなす電極2、3の間のギャップが1～20mmであることを特徴とするものである。

【0026】また、本発明の請求項19に係るプラズマ処理装置は、請求項1乃至18のいずれかの構成に加えて、金属製のチャンバー1の内面に絶縁層を形成して成ることを特徴とするものである。

10 【0027】また、本発明の請求項17に係るプラズマ処理方法は、請求項1乃至16のいずれかに記載のプラズマ処理装置でプラズマ処理を行うことを特徴とするものである。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0029】図1にプラズマ処理装置の一例を示す。箱形に形成されるチャンバー1は接合部分にOリング等のパッキンを設けて気密性が高く形成されるものであって、チャンバー1内には上下に対向する電極2、3と被処理物4を載せるための設置台5が設けられている。上側に配置される一方の電極2は高圧電極として、下側に配置される他方の電極3は接地電極としてそれぞれ作用するものであって、一個の電極2と二個の電極3で対（一対）をなすものである。また、チャンバー1の上面にはプラズマ生成用ガスをチャンバー1内に導入するための供給管30が突設されていると共にチャンバー1の下面には余剰のプラズマ生成用ガスをチャンバー1外に導出するための排出管31が突設されている。尚、設置台5は被処理物4が二個の電極3の間隔よりも大きい場合に用いるものであって、被処理物4が二個の電極3に載置して支持可能であれば、設置台5は必要ない。また、供給管30や排出管31の位置は図1に示す位置に限定されず、任意である。さらに、電極2と電極3の各個数は特に限定されず、二個以上の電極2と一個又は三個以上の電極3で対をなすようにしても良い。

【0030】チャンバー1はアクリル樹脂等の合成樹脂やステンレス鋼などの金属で形成することができるが、チャンバー1（特に、金属製の場合）の内面全体に珪酸などのガラス質材料、テフロン（登録商標）（テトラフルオロエチレン）等の樹脂材料、セラミック材料などの絶縁物（絶縁材料）で絶縁層を形成することによってコーティングするのが好ましい。絶縁物としては、石英、アルミナ、イットリア部分安定化ジルコニウムなどのガラス質材料やセラミック材料などを例示することができる。さらに、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、酸化チタン（チタニアで $TiO_2$ ）、 $SiO_2$ 、 $AlN$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SiC$ 、DLC（ダイヤモンド被膜）、チタン酸バリウム、PZT（チタン酸鉛ジルコネート）などの誘電体

材料のものを例示することができる。また、パッキンや

(MgO) 単体あるいはマグネシアを含む絶縁材料を用いることもできる。コーティング方法としては、板状に形成した絶縁物をチャンパー1の内面に接着して密着させる方法、及びアルミナ、チタン酸バリウム、酸化チタン、PZTなどの粉末をプラズマ中で分散させ、チャンパー1の内面に吹き付けるようにするプラズマ溶射法、及びシリカ、酸化スズ、チタニア、ジルコニア、アルミナなどの無機質粉末を溶剤などにより分散し、チャンパー1の内面にスプレーなどで吹き付けて被覆した後、600℃以上の温度で溶融させるいわゆる珪溶被覆方法

(尚、珪溶被覆方法としては、後述の電極2、3への保護層32の形成方法も採用することができる)、及びゾルゲル法によるガラス質膜の形成方法、及び融解したテフロンへのチャンパー1を浸し込んでテフロン被膜を形成する方法、及びシール状(粘着層を有するシート材)のテフロンをチャンパー1の内面に張り付ける方法などを採用することができる。さらに、気相蒸着法(CVD)もしくは物理蒸着法(PVD)によりチャンパー1の内面を絶縁物でコーティングすることもできる。

【0031】このようにチャンパー1の内面に絶縁層を形成してコーティングすることによって、電極2、3とチャンパー1の内面との間で放電が起こらないようにすることができると共に入力に対するパワーロスを防いで電極2、3の間の放電効率を高めることができ、より安定で均一な誘電体バリア放電が可能となり、プラズマを効率よく安定に生成することができるものである。尚、チャンパー1の外表面も絶縁物でコーティングしてもよい。

【0032】図4(a)に示すように、電極2、3はステンレス鋼などの導電性金属で筒状(パイプ状)に形成されており、その表面(外面)には図4(b)に示すようにガラス質からなり熱融着によって形成される保護層(保護コーティング層)32が全面に亘って設けられている。また、電極2、3の内側(内部)は冷媒が通過可能な流路33として形成されている。尚、電極2、3の形状は特に限定されず、角形断面のものや円管状断面のものあるいは平板状のものを様々な組み合わせで用いることができる。

【0033】電極2、3は継ぎ目がないシームレスに形成するのが好ましく、このことで図15に示すような空

隙19が電極2、3の内部に存在しないようにすることができ、電極2、3が断面(爪痕現象)で保護層32が破壊する可能性を減減させることができる。このようなシームレスの電極2、3は押し出し成形などのシームレス加工で形成することができる。また、押し出し成形で電極2、3を形成すると、電極2、3の形状を変更しやすくして電極2、3の形状の自由度が大きくなり、しかも電極2、3の大量生産が可能となるものである。また、シームレスの円筒状パイプをプレス加工して所望の形状の電極2、3を形成することもできる。電極2、3の角部の

部は誘電体バリア放電の均一化のために凸曲面(R面)とするのが好ましいが、押し出し成形やシームレスの円筒状パイプをプレス加工を採用することによって、角部にRを付けた電極2、3が作製しやすくなるものである。【0034】図5(a)及び図6(a)には少なくとも一つの接合部(継ぎ目)11を有する電極2、3を示す。図5(a)の電極2、3は、一つの板状の電極部材10を折り曲げ加工するなどして筒状に成形すると共に電極部材10の一方の端部と他方の端部を空隙なく密着させて接合することによって形成されるものである。すなわち、電極部材10の端部同士の接合部分で形成される接合部11には空隙が存在していないものである。通常一般的に行われている溶接作業では接合部11に空隙が発生しないように電極部材10の端部を密着させて接合することは難しい。そこで、接合部11に空隙が発生しないように容易に電極部材10の端部を密着させて接合することが可能な高周波(抵抗)溶接法を用いるのが好ましく、このことで、空隙レスの接合が可能となって接合部11に空隙が存在していない電極2、3を容易に形成することができる(図18に高周波溶接により接合された接合部分の断面写真を示す)。従って、従来のような爪痕現象による保護層32の破壊現象を回避することができるものであり、また、流路33に冷却水などの冷媒を流す場合に、接合部11からの冷媒の染み出しがなくなり、冷媒による保護層32の破壊や劣化を防止して保護層32の耐久性を高めることができる。図5

(a)に示すような電極2、3についても図5(b)に示すように上記と同様の保護層32を形成するものである。

【0035】図6(a)に他の電極2、3を示す。この電極2、3は、折り曲げ加工するなどして断面略コ字状に形成した二つの電極部材10を合わせて筒状にすると共に一方の電極部材10の端部と他方の電極部材10の端部を空隙なく密着させて接合することによって形成されるものである。接合方法としては上記と同様の高周波(抵抗)溶接法を用いることができ、このことで、電極部材10の端部同士の接合部分で形成される二つの接合部11に空隙が存在しないように電極2、3を形成することができるものである。尚、三個以上の電極部材10を接合して電極2、3を形成しても良い。

【0036】保護層32はガラス質を電極2、3の表面に熱融着することにより形成されるものであって珪溶等の被膜であり、例えば、ガラスハンドブック(朝倉書店、1991. 4. 10、第12刷、p191~196)や実用表面改質技術総覧(技術材料研究協会編、1993. 3. 25初版、p731)などに記載されている珪溶被覆の方法を採用して形成することができる。具体的には、シリカ、酸化スズ、チタニア、ジルコニア、アルミナ等の無機質粉末を水などの溶剤に分散させてガラス溶

液を形成し、これを電極2、3の表面に塗布し、乾燥・焼成することによって保護層32を形成することができる。

ラス質材料(釉薬)を調製し、このガラス質材料を電極2、3の表面にスプレー掛けしたり掛け掛け(ディッピング)などで供給して電極2、3の表面をガラス質材料で被覆し、この後、ガラス質材料が附着した電極2、3を480~1000℃の温度で1~15分間加熱処理してガラス質材料の溶剤を蒸発させると共に電極2、3の表面に無機質粉末を熱融着(溶着)させることによって形成することができる。

【0037】このようにガラス質からなる保護層32を電極2、3の表面に熱融着により形成することによって、プラズマのスパッタリング作用やプラズマ生成用ガスの腐食作用から電極2、3を保護することができ、電極2、3の劣化を少なくすることができるものであり、また、電極2、3から不純物が生じないようにすることができて長期間の使用であっても被処理物4が不純物より汚染されないようにすることができるものである。しかも、本発明の保護層32は、セラミックの溶射により形成された保護層に比べて、ピンホールを極めて少なくすることができると共にガラス板を配置することにより保護層を形成する場合に比べて、厚みが薄くて電極2、3に対する密着性を高めることができ、電界集中、火花放電、保護層の破壊、被処理物の熱的破損、不均一な放電等の異常放電の発生を防止することができるものである。さらに、緻密なセラミック溶射に比べて保護層32の作製に費やす時間並びにコストを低減することができるものである。また、本発明の保護層32は、ゾルゲル法コーティングなどのガラス質ライニングで形成される保護層に比べて、電極2、3との密着性が高く、また、ポーラスでないために耐絶縁性が高いものである。尚、保護層32は電極2、3の一方だけに設けてもよいが、電極2、3の両方に設けるのが好ましく、このことで上記の効果を確実に得ることができる。また、複数の電極2、3を用いる場合、一部の電極2あるいは一部の電極3に保護層32を設けるようにしてもよいが、全部の電極2、3に保護層32を設ける方が上記の効果が大きくなり好ましい。

【0038】保護層32は重ね塗りによって形成するのが好ましい。重ね塗りは次のようにして行う。まず、電極2、3の表面にスプレー掛けしたり掛け掛け(ディッピング)などで供給して電極2、3の表面をガラス質材料で被覆し、この後、ガラス質材料が附着した電極2、3を480~1000℃の温度で1~15分間加熱処理してガラス質材料の溶剤を蒸発させると共に電極2、3の表面に無機質粉末を融着(溶着)させる。次に、電極2、3の表面に融着により形成されたガラス質の被膜の表面に新たにガラス質材料をスプレー掛けしたり掛け掛けなどで供給してガラス質材料の被膜を形成し、この後、480~1000℃の温度で1~15分間加熱処理してガラス質の被膜の表面に無機質粉末を熱融着する。

すなわち、重ね塗りはガラス質材料のスプレー掛けを繰り返して図2に示すように、耐食層(耐食コーティング層)を形成する。

いは掛け掛けの工程とガラス質材料の熱融着の工程とを交互に複数回(2~3回)行って保護層32を形成するものであり、このことで、保護層32のピンホールがより少なくなつて、電界集中、火花放電、保護層の破壊、被処理物の熱的破損、不均一な放電の発生を確実に防止することができるものである。

【0039】さらに、保護層32の表面に平滑性を付与するために、削り工程を施しても良く、このことで、保護層32のピンホールがより少なくなつて、電界集中、火花放電、保護層の破壊、被処理物の熱的破損、不均一な放電の発生を確実に防止することができるものである。

【0040】また、電極2、3の表面に保護層32を形成する前に、電極2、3の表面に粗面化処理を施して、図7(a)に示すように電極2、3の表面に微細な凹凸の粗面化層15を形成するのが好ましく、この後、図7(b)に示すように、電極2、3の粗面化層15の表面に熱融着によりガラス質の保護層32を形成するのが好ましい。粗面化処理としてはサンドブラストやガラスビーズブラストなどのブラスト処理を採用することができる。そして、このように電極2、3の表面に粗面化処理した後保護層32を形成することによって、電極2、3と保護層32の密着性を向上させることができ、電極2、3からの保護層32の剥離などを防止することができるものである。

【0041】また、電極2、3に保護層32を形成する際の加熱処理により、保護層32が形成されない電極2、3の表面の一部(非被膜部分)が高温で熱酸化されることになる。すなわち、電極2、3が流路33を有する筒状に形成されている場合は、電極2、3の流路33側の表面(内面)が熱酸化されることになり、電極2、3の流路33側の表面に酸化物などの異物が層状に形成されることになる。そして、このような異物が形成された状態で流路33に水などの冷媒を流して電極2、3を使用すると、電極2、3の腐食(酸化)が促進されるために、電極2、3自身の耐久性が低下し、また、安定した誘電体バリア放電の確保が困難になる。しかも、銅などが冷媒中に混入して冷却器やポンプなどに目詰まりが発生する恐れもある。そこで、これらの現象を回避するために、電極2、3の流路33側の表面に形成される酸化物などの異物を硝酸や硫酸などで酸洗浄して除去することによって、図8に示すように、電極2、3の流路33側の表面を異物除去面16として形成することが好ましく、このことで、電極2、3の耐久性を向上させることができ、また、安定した誘電体バリア放電を確保することができるものである。さらに、異物除去面16を形成した後、冷媒の流通による電極2、3の再腐食の発生を防止したり遅らせたりする目的で、電極2、3の流路33側の表面にクロメート処理などを施すことによ

って図9に示すように、耐食層(耐食コーティング層)を形成する。

12を形成するのが好ましい。このことで、電極2、3の耐久性をさらに向上させることができ、また、より安定した誘電体バリア放電を確保することができるものである。

【0042】保護層32の厚みは0.1~2mmに形成するのが好ましい。保護層32の厚みが0.1mm未満であれば耐電圧が小さくなり過ぎて、クラックや剥離が生じやすくなって電極2、3を充分に保護することができなくなる恐れがあり、保護層32の厚みが2mmを超えると耐電圧が大きくなり過ぎて、均一な誘電体バリア放電を安定して発生させることができなくなる恐れがある。

【0043】また、保護層32の耐電圧は1~30kVにするのが好ましい。保護層32の耐電圧が1kV未満であると、誘電体バリア放電が発生する前に保護層32が破壊されて均一で安定した誘電体バリア放電を発生させることができない恐れがある。保護層32の耐電圧は、高い方が好ましいが、耐電圧を高く得ようとすると保護層32の厚みを厚くする必要が生じ、均一で安定した誘電体バリア放電を発生させるにくくなるので、耐電圧の上限は30kVに設定するのが好ましい。尚、保護層32の耐電圧は厚みや組成を調整することによって所望の値に設定する。

【0044】上記のように形成される電極2、3は、その端部をチャンバー1の内側面に設けたホルダーに固定することによって、チャンバー1内に上下に対向させて配設されている。そして、上側に配置された電極2は電源43に電気的に接続されていると共に下側に配置された電極3は接地されており、電極2、3の間に放電空間34が形成されている。電源43は交流電界（高周波電界）を発生させるものであって、対をなす電極2、3の間の放電空間34に交流電界を印加して誘電体バリア放電を発生させるものである。また、電源43はパルス化された電界（パルス状の電界）を発生させるものであってもよく、このような電源43を用いると、対をなす電極2、3の間の放電空間34にパルス化された電界を印加して誘電体バリア放電を発生させることができるものである。

【0045】対をなす（対向する）電極2、3の上下の間隔（ギャップ）Lは、1~20mmに設定するのが好ましい。電極2、3の間隔Lが1mm未満であれば、電極2、3の間で火花が起って放電空間34で放電が起こらなくなる恐れがあり、しかも、放電空間34が狭くなって効率よくプラズマを生成することが難しくなる恐れがあり、さらに、厚み1mmを超える厚物の被処理物4が放電空間34に導入することができなくなって、厚物の被処理物4にプラズマ処理を施すことができない。また、電極2、3の間隔Lが20mmを超えると、放電空間34で放電が起こりにくくなって効率よくプラズマを生成することが難しくなる恐れがある。

【0046】このように形成されるプラズマ処理装置を用いて、大気圧近傍の圧力下で、回路用基板や液晶用ガラス基板等のヒース状（短尺）で板状の被処理物4をプラズマ処理するにあたっては、次のようにして行う。まず、図1に示すように、設置台5の上に被処理物4を載せて放電空間34に導入する。次に、矢印aで示すように、供給管30を通じてチャンバー1内にプラズマ生成用ガスを供給すると共に、対となる電極2、3の間の放電空間34に交流またはパルス状の電界を電源43により印加する。このことで、対となる電極2、3の間の放電空間34に誘電体である保護層32を介して放電する、いわゆる誘電体バリア放電を発生させると共にこの誘電体バリア放電によりプラズマ生成用ガスからプラズマを生成する。この後、所定の時間だけ放置することによって、被処理物4にプラズマ処理を施すことができる。尚、余剰のプラズマ生成用ガスは矢印bで示すように、排出管31を通じてチャンバー1外に排出される。

【0047】本発明のプラズマ処理は、大気圧近傍の圧力下（好ましくは、93.3~106.7kPa（700~800Torr））で行うので、圧力の調整が容易で装置が簡便になるものであるが、特に、圧力の調整が不要で減圧装置等が不要となる大気圧下でプラズマ処理を行うのが好ましい。

【0048】プラズマ生成用ガスとして不活性ガス（希ガス）あるいは不活性ガスと反応ガスの混合気体を用い、このことで、例えば、被処理物4の表面に存在する有機物のクリーニングや金属酸化物の還元効果を実現することができる。不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトンなどを使用することができるが、放電の安定性や経済性を考慮すると、アルゴンやヘリウムを用いるのが好ましい。また反応ガスの種類は処理の内容によって任意に選択することができる。例えば、被処理物の表面に存在する有機物のクリーニング、レジストの剥離、有機フィルムのエッチング、LCDの表面クリーニング、ガラス板の表面クリーニングなどを行う場合は、酸素、空気、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなどの酸化性ガスを用いるのが好ましい。また、反応ガスとしてCF<sub>4</sub>などのフッ素系ガスも適宜用いることができ、シリコンなどのエッチングを行う場合にはこのフッ素系ガスを用いるのが効果的である。また金属酸化物の還元を行う場合は、水素、アンモニアなどの還元性ガスを用いることができる。反応ガスの添加量は不活性ガスの全量に対して10重量%以下、好ましくは0.1~5重量%の範囲である。反応ガスの添加量が0.1重量%未満であれば、処理効果が低くなる恐れがあり、反応ガスの添加量が10重量%を超えると、放電が不安定になる恐れがある。

【0049】また、対となる電極2、3の間の放電空間34に印加される交流電界の周波数は1kHz~200kHzに設定するのが好ましい。交流電界の周波数が1kHz未満であると、放電が不安定になる恐れがある。

kHz未満であれば、大気圧近傍の圧力下で放電空間34での誘電体バリア放電を安定化させることができなくなり、プラズマ処理を効率よく行うことができなくなる恐れがある。交流電界の周波数が200MHzを超えると、放電空間34でのプラズマの温度上昇が著しくなり、電極2、3の寿命が短くなる恐れがあり、しかも、プラズマ処理装置が複雑化及び大型化する恐れがある。

【0050】また、放電空間34に印加される印加電力は20~3500W/cm<sup>3</sup>、好ましくは100~500W/cm<sup>3</sup>に設定するのが好ましい。放電空間34に印加される印加電力が20W/cm<sup>3</sup>未満であれば、プラズマを十分に発生させることができなくなり、逆に、放電空間34に印加される印加電力が3500W/cm<sup>3</sup>を超えると、安定した放電を得ることができなくなる恐れがある。尚、印加電力の密度(W/cm<sup>3</sup>)は、(印加電力/放電空間体積)で定義される。

【0051】上記のようにしてプラズマ処理を行うにあたって、少なくとも誘電体バリア放電を発生させている間(誘電体バリア放電を発生していない間も含む)は、流路33に冷媒を流通させる(循環させる)ことによって電極2、3を冷却する。冷媒としては、イオン交換水や純水を使用することができる。イオン交換水や純水を用いることによって、冷媒中に不純物が含まれることがなく、電極2、3が冷媒で腐食されにくくなるものである。また、冷媒としては0℃で不凍性を有し、且つ電気絶縁性及び不燃性や化学安定性を有する液体であることが好ましく、例えば、電気絶縁性能は0.1mm間隔での耐電圧が10kV以上であることが好ましい。この範囲の絶縁性を有する冷媒を用いる理由は、高電圧が印加される電極2、3からの漏電を防止するためである。このような性質を有する冷媒としては、パーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル等を例示することができ、また、純水にエチレングリコールを5~60重量%添加した混合液であってもよい。

【0052】上記のように純水を冷媒として用いる場合は、スケールキラー(日本製鋼所の商品名)を用いることができる。スケールキラーは冷却水循環ラインなどでスケール抑制・防錆を行う電場・磁場を用いた物理的水処理装置である。スケールキラーは電場・磁場によりスケール成分の結晶化を促して結晶をスラッジとして大きく成長させることによってスケール化を防止するものであるが、これを本発明に適用することにより、電極2、3の案地に防錆被膜である黒錆層を形成し、電極2、3の案地に冷媒が直接接することを防止することができ、スケールの抑制だけでなく電極2、3の腐食防止とスケール除去にも効果を奏するものである。

【0053】そして、図3(a)(b)に矢印で示すように、プラズマ生成中に流路33に冷媒を通すことによって、電極2、3を冷却するものであり、このことで、大気圧近傍の圧力下で周波数の高い交流でプラズマを生成

成しても、電極2、3の温度上昇をより抑えることができ、高温による電極2、3の熱的劣化を防止することができると共にプラズマの温度(ガス温度)が高くないようにして被処理物4の熱的損傷を少なくすることができるものである。また、電極2、3の間に形成される放電空間34の局所的な加熱を防ぐことができ、より均質な誘電体バリア放電を生成してストリーマー放電の生成を抑えて被処理物4のストリーマー放電による損傷をより少なくすることができるものである。尚、冷媒は空気であってもよい。また、電極2、3のうち一方のみを冷却するようにしてもよいが、電極2、3の両方を冷却する方が上記の効果が大きくなり好ましい。さらに、複数の電極2、3を用いた場合、一部の電極2あるいは一部の電極3を冷却することもできるが、全部の電極2、3を冷却する方が上記の効果が大きくなり好ましい。

【0054】

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

20 【0055】(実施例1)図2に示す電極2、3を用いて図1のようなプラズマ処理装置を形成した。チャンバー1としては520mm×352mm×200mmの亚克力樹脂製のものを使用した。電極2は角形断面で筒状に形成されるものであって、幅32mm×高さ16mm×長さ400mm、肉厚1.5mmのSUS304の角パイプ状電極を用いた。電極3は円管状断面で筒状に形成されるものであって、φ14mm×長さ400mm、肉厚1.5mmのSUS304の管状パイプ電極を用いた。また、いずれの電極2、3の表面にも珪素の保護層32を全面に亘って形成した。保護層32は、シリカとアルミナの無機質粉末を原料とし、これを溶剤に分散して調製されたガラス質材料(釉薬)をスプレーガンで電極2、3の表面に150g塗布し、その後、約850℃で10分間加熱溶融して焼き付け(熱処理)した。そして、スプレーガンによる塗布と焼き付けとを交互に3回ずつ繰り返して重ね塗りし、厚み0.5mm程度に均一に仕上げた保護層32を形成した。そして、一個の電極2と二個の電極3を互いに上下に対向させて対を形成し、この対をなす電極2、3をチャンバー1内に配置した。この時、対向する電極2、3の間のギャップ距離Lは5mmとした。

【0056】被処理物4としては、ネガ型レジストを1μmで塗布したシリコン基板を用いた。プラズマ生成用ガスとしてはヘリウムを1リットル/min、アルゴンを3リットル/min、酸素を60cc/minの割合で混合してチャンバー1に供給した。また、電極2、3を冷却する冷媒としてはイオン交換水を用いた。

【0057】そして、電極2を高圧電極、電極3を接地電極とし、大気圧下で電極2、3の間の放電空間34に、印加電力が250W、100kHzの交流電圧(高周波)を印加し、電極2、3の両方を冷却する冷媒としてイオン交換水を用いて、プラズマ処理を行った。

波電界)を印加して誘電体バリア放電を発生させてプラズマを生成し、設置台5の載せてギャップ間(放電空間34)に導入した被処理物4に上記のプラズマを約20秒間供給して大気圧下でプラズマ処理(表面の改質処理及びクリーニング処理)を行った。その結果、極めて均一な形状にレジストをエッチングすることができた。また、XPS分析の結果、レジスト成分以外の不純物はほとんど検出されなかった。さらに、放電自体も安定しており、火花放電、異常放電、保護層32の破損等が発生しなかった。また、約6ヶ月程度連続運転しても、保護層32の破損は見られなかった。

【0058】(実施例2)アルミナ基板に銀パラジウムペーストをスクリーン印刷し、これを焼き付けしてボンディングパッド部を含む回路を形成することによって、被処理物4を作成した。プラズマ生成用ガスとしてはヘリウムを1リットル/min、アルゴンを3リットル/min、酸素を30cc/minの割合で混合してチャンバー1に供給した。これら以外は実施例1と同様にしてプラズマ処理装置を形成した。

【0059】そして、電極2を高圧電極、電極3を接地電極とし、大気圧下で電極2、3の間の放電空間34に印加電力が250Wで、100kHzの交流電界(高周波電界)を印加してプラズマを発生させ、設置台5の載せてギャップ間(放電空間34)に導入した被処理物4に上記のプラズマを約5秒間供給して大気圧下でプラズマ処理(表面の改質処理及びクリーニング処理)を行った。

【0060】ボンディングパッド部のXPS分析の結果、処理前では酸化銀のピークが確認されたが、処理後にはこのピークは金属銀に変化しており、ボンディングパッド部の酸化銀は還元されてほぼ認められなくなった。また、放電自体も安定しており、火花放電、異常放電、保護層32の破損等が発生しなかった。また、約6ヶ月程度連続運転しても、保護層32の破損は見られなかった。

【0061】(比較例1)厚さ0.5mmのアルミナの誘電体皮膜を保護層32とした以外は実施例1と同様にした。その結果、ピンホールから発生したと思われる火花放電が発生し、また、約2ヶ月程度放電した段階で保護層32の一部が破壊した。

【0062】(比較例2)厚さ0.5mmのアルミナの誘電体皮膜を保護層32とした以外は実施例2と同様にした。その結果、ピンホールから発生したと思われる火花放電が発生し、被処理物4の一部を焦がした。

【0063】(実施例3)図10(a)に示す電極2、3を用いて図10(b)のようなシャトル方式で被処理物4を搬送してプラズマ処理を行うプラズマ処理装置を形成した。チャンバー1としては長さ800mm×幅860mm×高さ116mmサイズのSUS304製のものをを使用した。チャンバー1の接合部はOリング等のガスシール部を設け、チャンバー1の内部にプラズマ生成用

ガスを供給するガス供給部を設け、チャンバー1にはその一つの側壁を貫通するようにスリット状の搬送口6が設けられている。また、搬送口6を設けた側壁の外側には空気圧等で上下駆動されるシャトル型の搬送口扉20が設けられている。また、チャンバー1内には搬送用ローラ17が設けられている。搬送用ローラ17は被処理物4を搬送するために設けられるものであって、駆動用プーリーやベルト及びそれらを駆動するモータ(松下電器産業(株)製のM8RA25GVL)により回転駆動自在に形成されている。

【0064】電極2は角形断面で筒状に形成されるものであって、幅32mm×高さ16mm×長さ911mm、肉厚1.5mmのSUS304の角パイプ状電極を用いた。電極2の角部は曲率半径が1.5mmのR面に形成されている。電極3は円管状断面で筒状に形成されるものであって、φ14mm×長さ911mmのSUS304の管状パイプ電極を用いた。いずれの電極2、3も押し出し成形等のシームレス加工により継ぎ目なく形成されたもの(図4に示すもの)である。また、電極2、3の表面にガラスビーズ(JIS相当粒度60番)を用いたブラスト処理を施して粗面化した後、珪藻の保護層32を全面に亘って形成した。保護層32はシリカとアルミナの無機質粉末を原料とし、これを溶剤に分散して調製されたガラス質材料(釉薬)をスプレーガンで電極2、3の表面に約300~500g塗布し、その後、約850℃で10分間加熱溶融して焼き付け(熱融着)した。そして、スプレーガンによる塗布と焼き付けとを交互に3回ずつ繰り返して重ね塗りし、厚み0.5mm程度に均一に仕上げた保護層32を形成した。この保護層32の耐電圧は20kVであった。また、保護層32を形成した後、電極2、3の内側の流路33に酸洗浄液(日本表面化学(株)製のジャスコビクル21)を封入して120分間放置することによって、電極2、3の流路33側の表面に形成された異物を除去して図8に示すような異物除去面16を形成した。

【0065】そして、一個の電極2と二個の電極3が互いに上下に対向するように、複数個(三個)の電極2と複数個(六個)の電極3をチャンバー1内に並べて配設することによって、対をなす電極2、3をチャンバー1内に設けた。この時、対となる(上下に対向する)電極2、3の間のギャップ距離Lは3mmとし、また、隣接する電極2、2間の距離(ピッチ)は40mmとした。尚、電極2、3はチャンバー1の上下内面から見て略上下対称となるようにチャンバー1の内側の側面に設けられたホルダーによって固定した。

【0066】被処理物4としては、750mm×600mm×厚み0.7mmのLCD用ガラス基板(松波硝子(株)製のNo.1737)を用いた。プラズマ生成用ガスとしてはヘリウムを8リットル/min、酸素を1

した。また、電極2、3を冷却する冷媒としては純水を用い、チラー（CKD（株）製のHYW1047）により冷媒を20℃に温度調整した。

【0067】そして、電極2を高圧電極、電極3を接地電極とし、大気圧下で対をなす電極2、3の間の放電空間34に印加電力が1600Wで、100kHzの交流電界（高周波電界）を印加して誘電体バリア放電を発生させて放電空間34にプラズマを生成すると共に被処理物4を74mm/secの搬送速度で搬送して放電空間34で発生するプラズマにて大気圧下でプラズマ処理（表面の改質処理及びクリーニング処理）を行った。尚、電源43としては神鋼電機（株）製のSPG100-1000を用いた。

【0068】被処理物4は次のように搬送されてプラズマ処理された。まず、図11に示すように、チャンバー1の搬送口扉20の前側に設けたベルトコンベアなどのコンベア18に被処理物4を載せて搬送口扉20の直前にまで搬送する。次に、被処理物4が搬送口扉20の直前に近づいたら搬送口扉20を上駆動させて搬送口6を開放し、搬送口6からチャンバー1内に被処理物4を搬入する。被処理物4がチャンバー1内に完全に搬入されると、搬送口扉20を下駆動させて搬送口6を閉塞し、チャンバー1内を密閉する。また、チャンバー1内に導入された被処理物4は搬送用ローラ17の上に載せられ、搬送用ローラ17の回転駆動により放電空間34に導入される。

【0069】そして、チャンバー1内に導入された被処理物4は搬送用ローラ17で搬送口6と反対側に向かって搬送されながら放電空間34を移動して連続的にプラズマ処理される。あるいは、搬送用ローラ17の回転駆動を停止して被処理物4の搬送を中断することにより、所定の時間だけ被処理物4を放電空間34内に停止させて被処理物4にプラズマ処理を施すようにする。このようにして被処理物4にプラズマ処理を施した後、搬送用ローラ17を反時計回りに回転駆動させることによって被処理物4を搬送口6側に向かって搬送する。被処理物4が搬送口6に近づくと、搬送口扉20を上駆動させてチャンバー1の搬送口6を開放し、プラズマ処理された被処理物4を搬送用ローラ17の回転駆動及びコンベア18によりチャンバー1から導出する。この後、搬送口扉20を下駆動させて搬送口6を閉塞し、チャンバー1内を密閉する。このようにして被処理物4にプラズマ処理を施すことができる。尚、被処理物4が搬送口扉20に近づいたことはミラー反射型センサ（サンクス社製のCX-281R）にて検知した。

【0070】そして、プラズマ処理を施す前の未処理の被処理物4においては水の接触角度が45°であったが、プラズマ処理を施した後の被処理物4においては水の接触角度が7°になった。また、プラズマ処理を施した被処理物の表面における水の接触角度のバラツキは、図12の(a)に示す電極2、3の内側の流路33に酸洗浄液（日本表面化学工業）製

とどなく、平均値7°±3°の範囲内であった。また、放電自体も安定しており、火花放電、異常放電、保護層32の破損等が発生しなかった。また、約6ヶ月程度連続運転しても、保護層32の破損は見られなかった。また、冷媒に錆等の異物が混入することがなく、電極2、3の流路33の錆発生も酸洗浄により抑制することができた。

【0071】（実施例4）図12（a）に示す電極2、3を用いて図12（b）のようなインライン方式で被処理物4を搬送してプラズマ処理を行うプラズマ処理装置を形成した。チャンバー1としては長さ800mm×幅860mm×高さ116mmサイズのSUS304製のものを使用した。チャンバー1の接合部はOリング等のパッキンで気密性が保たれている。また、チャンバー1の対向する側壁50、51のうち一方の側壁50にはスリット状の搬入口36が貫通して設けられていると共に他方の側壁51には搬入口36と対向するスリット状の搬出口37が貫通して設けられている。また、一方の側壁50の外側には搬入側緩和室52が設けられていると共に他方の側壁51の外側には搬出側緩和室53が設けられている。搬入側緩和室52及び搬出側緩和室53は、搬入口36及び搬出口37を通じてチャンバー1からプラズマ生成用ガスが流出するのを緩和すると共に搬入口36及び搬出口37を通じてチャンバー1に空気などの外気が流入するのを緩和するために付加されているものである。

【0072】また、搬入側緩和室52の外壁54には搬入口36と対向するスリット状の入口55が貫通して設けられていると共に搬出側緩和室53の外壁56には搬出口37と対向するスリット状の出口58が貫通して設けられている。さらに、搬入側緩和室52の外壁54の外側には空気圧等で上下駆動されるインライン型の入口扉59が設けられていると共に搬出側緩和室53の外壁56の外側には空気圧等で上下駆動されるインライン型の出口扉60が設けられている。また、チャンバー1内及び搬入側緩和室52と搬出側緩和室53には、実施例3と同様の搬送用ローラ17が設けられている。

【0073】電極2、3は角形断面で筒状に形成されるものであって、幅32mm×高さ16mm×長さ911mm、肉厚1.5mmのSUS304の角パイプ状電極を用いた。電極2、3の角部は曲率半径が1.5mmのR面に形成されている。電極2、3は一つの電極部材10を折り曲げ加工して筒状に成形し、その端部同士を高周波溶接にて接合したもの（図5に示すもの）である。この電極2、3の接合部11を切断してみると、図18に示すように空隙が存在していなかった。また、電極2、3の表面には実施例3と同様のプラスト処理を行った後、実施例3と同様の珪酸の保護層32を全面に亘って形成した。また、保護層32を形成した後、電極2、3の内側の流路33に酸洗浄液（日本表面化学工業）製

のジャスコピクル21)を封入して180分間放置することによって、電極2、3の流路33側の表面に形成された異物を除去して図9に示すような異物除去面16を形成した。さらに、異物除去面16を形成した後、電極2、3の内側の流路33にクロメート処理液を封入して120分間放置することによってクロメート処理を行い、電極2、3の流路33側の表面に図9に示すような耐食層12を形成した。

【0074】そして、一個の電極2と一個の電極3が互いに上下に対向するように、複数個(三個)の電極2と複数個(三個)の電極3をチャンバー1内に並べて配設することによって、対をなす電極2、3をチャンバー1内に設けた。この時、対となる(上下に対向する)電極2、3の間のギャップ距離Lは3mmとし、また、隣接する電極2、2(電極3、3)間の距離(ピッチ)は40mmとした。尚、電極2、3はチャンバー1の上下内面から見て略上下対称となるようにチャンバー1の内側の側面に設けられたホルダーによって固定した。

【0075】被処理物4としては、実施例3と同様のLCD用ガラス基板を用いた。プラズマ生成用ガスとしてはヘリウムを8リットル/minの割合でチャンバー1に供給した。また、電極2、3を冷却する冷媒としてはイオン交換水を用い、チラー(CKD(株)製のHYW1047)により冷媒を20℃に温度調整した。

【0076】そして、電極2を高圧電極、電極3を接地電極とし、大気圧下で対をなす電極2、3の間の放電空間34に印加電力が1600Wで、100kHzの交流電界(高周波電界)を印加して誘電体バリア放電を発生させて放電空間34にプラズマを生成すると共に被処理物4を200mm/secの搬送速度で搬送して放電空間34で発生するプラズマにて大気圧下でプラズマ処理(表面の改質処理及びクリーニング処理)を行った。尚、電源43としては神鋼電機(株)製のSPG100-1000を用いた。

【0077】被処理物4は次のように搬送されてプラズマ処理された。まず、図13に示すように、チャンバー1の入口扉59の前側に設けたベルトコンベアなどの搬入コンベア65に被処理物4を載せて入口扉59の直前にまで搬送する。次に、被処理物4が入口扉59の直前に近づいたら入口扉59を上駆動させて入口55を開放し、入口55から搬入側室52及び搬入口36を通じてチャンバー1内に被処理物4を搬入する。被処理物4がチャンバー1内に完全に搬入されると、入口扉59を下駆動させて入口55を閉塞し、チャンバー1内を密閉する。また、チャンバー1内に導入された被処理物4は搬送用ローラ17の上に乗せられ、搬送用ローラ17の回転駆動により放電空間34に導入される。

【0078】そして、チャンバー1内に導入された被処理物4は搬送用ローラ17で搬出口37に向かって搬送されながら連続的にプラズマ処理される。あるいは、搬送用ローラ17を停止して被処理物4を放電空間34内に停止させて被処理物4にプラズマ処理を施すようにする。このようにして被処理物4にプラズマ処理を施した後、搬送用ローラ17を回転駆動させることによって被処理物4を搬出口37側に向かって搬送する。被処理物4が搬出口37を通じてチャンバー1から搬出側室53に搬出されて出口58に近づくと、出口扉60を上駆動させて出口58を開放し、プラズマ処理された被処理物4を搬送用ローラ17の回転駆動及び搬出コンベア66によりチャンバー1から導出する。この後、出口扉60を下駆動させて出口58を閉塞し、チャンバー1内を密閉する。このようにして被処理物4にプラズマ処理を施すことができる。尚、被処理物4が搬出口扉20に近づいたことはミラー反射型センサ(サンクス社製のCX-281R)にて検知した。

【0079】そして、プラズマ処理を施す前の未処理の被処理物4においては水の接触角度が45°であったが、プラズマ処理を施した後の被処理物4においては水の接触角度が5°になった。また、プラズマ処理を施した被処理物の表面における水の接触角度のバラツキはほとんどなく、平均値5°±4°の範囲内であった。また、放電自体も安定しており、火花放電、異常放電、保護層32の破損等が発生しなかった。また、約6ヶ月程度連続運転しても、保護層32の破損(爪痕現象や剥離など)は見られなかった。また、冷媒に錆等の異物が混じることがなく、電極2、3の流路33の錆発生も酸洗浄及びクロメート処理により抑制することができた。

【0080】(比較例3)電極2、3以外の構成は実施例4と同様にしてプラズマ処理装置を形成し、実施例4と同様にして被処理物4にプラズマ処理を行った。電極2、3は角形断面で筒状に形成されるものであって、幅32mm×高さ16mm×長さ911mm、肉厚1.5mmのSUS304の角パイプ状電極を用いた。電極2の角部は曲率半径が1.5mmのR面に形成されている。電極2、3は二つの断面略コ字状の電極部材10を合わせて筒状にし、その端部同士を通常の溶接にて接合したもの(電極2、3の形状は図6に示すものと同じ)である。また、電極2、3の表面にはその端部20mm以外の箇所を実施例3と同様のプラズマ処理を行った後、実施例3と同様の砥磨の保護層32を全面に亘って形成した。また、電極2、3の内側の流路33に酸洗浄やクロメート処理は行わなかった。

【0081】このプラズマ装置を用いてプラズマ処理を行うと、運転初期におけるプラズマ処理の性能は実施例3と大差ないが、約3週間程度連続運転してプラズマ処理を行うと、電極2、3の接合部11(溶接継ぎ目部分)で発生した爪痕現象らしき原因にて保護層32が破損した。この破損箇所において電極2、3を断面切断検査すると、図15、図16に示すような接合部

11に空隙が存在していた。また、プラスト処理を行っていない電極2、3の端部で図17に示す保護層32の剥離が一部に見られた。さらに、冷媒に鉛が若干混入しており、電極2、3を断面切断検査して観察すると、電極2、3の流路33側の表面に鉛が発生していた。

【0082】(実施例5)図14に示すように、実施例4のプラズマ処理装置においてチャンパー1の内面全体に絶縁層70を形成した。この絶縁層70は磁導被膜であって、実施例3のガラス質材料と同様の下ぐすり1を1回スプレー掛けした後、1回約850℃で10分間焼成してガラス質を熱融着し、この後、上記とガラス質材料と同様の上ぐすり1を1回スプレー掛けした後、1回約850℃で10分間焼成してガラス質を熱融着することによって形成した。この絶縁層70は耐電圧が約2kVで厚さ約0.1mmであった。

【0083】また、対となる(対向する)電極2、3の間隔は10mmとすると共に下側の電極3はチャンパー1の下側の内面から10mm上方に接地した。その他の構成は実施例4と同様にしてプラズマ処理を行った。

【0084】このプラズマ処理装置では電極2、3とチャンパー1との間で異常放電が発生せず、放電空間34において安定で均一な誘電体バリア放電を確保することができた。

【0085】(比較例4)チャンパー1の内面に絶縁層70を形成しなかった以外は実施例5と同様にしてプラズマ処理装置を形成した。

【0086】この装置を用いて実施例5と同様のプラズマ処理を行うと、チャンパー1の下側内面から10mmと近い距離に電極3があるために、電極3とチャンパー1の下側内面の間で一部異常放電らしき現象が発生した。

【0087】

【発明の効果】上記のように本発明の請求項1の発明は、対をなす電極をチャンパー内に設け、チャンパー内にプラズマ生成用ガスを導入すると共に対をなす電極の間に交流またはパルス状の電界を印加することにより電極の間に大気圧近傍の圧力下で誘電体バリア放電を発生させ、この誘電体バリア放電でプラズマ生成用ガスからプラズマを生成すると共にこのプラズマで電極の間に導入された被処理物をプラズマ処理するプラズマ処理装置において、対をなす電極の少なくとも一方の表面にガラス質で熱融着により形成された保護層を設けるので、プラズマのスパッタリング作用やプラズマ生成用ガスの腐食作用から電極を保護することができ、電極の劣化を少なくすることができるものであり、また、電極から不純物が生じないようにすることができて長期間の使用であっても被処理物が不純物より汚染されないようにすることができるものである。しかも、セラミックの溶射により形成された保護層に比べて、ピンホールを極めて少ない保護層を形成することができ、また、ガラス板を保護層の形成に用いることができる。均質なプラズマを安定して生成

することにより保護層を形成する場合に比べて、薄くて電極に対する密着性が高い保護層を形成することができ、さらに、ゾルゲル法コーティングなどのガラス系ライニングで形成される保護層に比べて、電極に対する密着性や耐絶縁性の高い保護層を形成することができ、電界集中、火花放電、保護層の破壊や剥離、被処理物の熱的破壊、電極の早期劣化、不均一な放電の発生を防止することができるものである。

【0088】また、本発明の請求項2の発明は、保護層を設ける電極をシームレスで筒状に形成するので、電極の内部に空隙が形成されないようにして爪飛現象による保護層の破損を防止することができ、保護層の耐久性を向上させることができるものであり、しかも任意の形状の電極を大量生産により容易に作製することができるものである。

【0089】また、本発明の請求項3の発明は、電極部材の端部を空隙なく密着させて接合することによって、保護層を設ける電極を筒状に形成するので、電極部材の接合部分すなわち電極の内部に空隙が形成されないようにして爪飛現象による保護層の破損を防止することができ、保護層の耐久性を向上させることができるものである。

【0090】また、本発明の請求項4の発明は、電極部材の端部を高周波溶接によって接合するので、容易に電極部材を空隙なく密着させて接合することができ、電極部材の接合部分に空隙が無い電極を容易に作製することができるものである。

【0091】また、本発明の請求項5の発明は、電極の表面を粗面化処理した後、電極の表面に熱融着によりガラス質の保護層を形成するので、電極と保護層の密着性を向上させることができ、電極からの保護層の剥離を防止することができるものである。

【0092】また、本発明の請求項6の発明は、ガラス質材料をスプレー掛けあるいは浸け掛けし、400~1000℃でガラス質材料を熱融着して保護層を形成するので、電極との密着性が高く極薄でピンホールの少ない保護層を形成することができ、電界集中、火花放電、保護層の破壊や剥離、被処理物の熱的破壊、不均一な放電の発生を防止することができるものである。

【0093】また、本発明の請求項7の発明は、ガラス質材料のスプレー掛けあるいは浸け掛けと、ガラス質材料の熱融着とを交互に複数回行って保護層を形成するので、電極との密着性が高くピンホールの極めて少ない保護層を形成することができ、電界集中、火花放電、保護層の破壊や剥離、被処理物の熱的破壊、不均一な放電の発生を確実に防止することができるものである。

【0094】また、本発明の請求項8の発明は、プラズマ生成用ガスが不活性ガスあるいは不活性ガスと反応ガスの混合気体であるので、安定した誘電体バリア放電を発生させることができ、均質なプラズマを安定して生成

することができるものである。

【0095】また、本発明の請求項9の発明は、対をなす電極の少なくとも一方を冷媒で冷却するので、電極の温度上昇をより抑えることができ、プラズマの温度（ガス温度）が高くならないようにして被処理物の熱的損傷を少なくすることができるものである。また、電極の間に形成される放電空間の局所的な加熱を防ぐことができ、より均質な誘電体バリア放電を生成してストリーマー放電の生成を抑えて被処理物のストリーマー放電による損傷をより少なくすることができるものである。さらに、電極の熱的劣化を少なくすることができるものである。

【0096】また、本発明の請求項10の発明は、冷媒がイオン交換水であるので、冷媒中に不純物が含まれることがなく、電極が冷媒で腐食されにくくなるものである。

【0097】また、本発明の請求項11の発明は、筒状に形成される電極の内側を冷媒の流路として形成するので、冷媒による電極の冷却効率を高くすることができ、電極及びプラズマの温度上昇を効率よく抑えることができるものである。

【0098】また、本発明の請求項12の発明は、保護層の形成の際に電極の流路側の表面に発生する異物を除去するので、異物による電極の腐食の促進を防止することができ、電極の耐久性を向上させることができるものであり、また、安定した誘電体バリア放電を確保することができるものである。

【0099】また、本発明の請求項13の発明は、電極の流路側の表面に耐食層を形成するので、冷媒の流通による電極の腐食の発生を防止したり遅らせたりすることができ、電極の耐久性を向上させることができるものであり、また、安定した誘電体バリア放電を確保することができるものである。

【0100】また、本発明の請求項14の発明は、冷媒が不凍性及び絶縁性を有するので、冷媒が凍結することなく、また、電極からの漏電を防止することができ、電極を確実に冷却することができると共に安定した誘電体バリア放電を得ることができるものである。

【0101】また、本発明の請求項15の発明は、保護層が厚み0.1～2mmであるので、保護層にクラックや剥離が生じにくくなって電極を充分に保護することができるものであり、また、均一な誘電体バリア放電を安定して発生させることができるものである。

【0102】また、本発明の請求項16の発明は、保護層が耐電圧1～30kVであるので、電極間への交流電界の印加による保護層の破損を防止することができ、均一な誘電体バリア放電を安定して発生させることができるものである。

【0103】また、本発明の請求項17の発明は、対をなす電極の間に印加する交流電界の周波数が1kHz～

200MHzであるので、誘電体バリア放電を安定化させることができると共にプラズマの温度上昇を抑えることができ、電極の寿命が短くならないようにして均質で安定したプラズマ処理を効率よく行うことができるものである。

【0104】また、本発明の請求項18の発明は、対をなす電極の間のギャップが1～20mmであるので、誘電体バリア放電を確実に安定して発生させることができ、効率よくプラズマを生成することができるものである。

【0105】また、本発明の請求項19の発明は、金属製のチャンバーの内面に絶縁層を形成するので、電極とチャンバーの内面との間で放電が起こらないようにすることができると共に入力に対するパワーロスを防いで電極の間の放電効率を高めることができ、より安定で均一な誘電体バリア放電が可能となるものである。

【0106】本発明の請求項20の発明は、請求項1乃至9のいずれかに記載のプラズマ処理装置でプラズマ処理を行うので、電界集中、火花放電、保護層の破壊や剥離、被処理物の熱的破損、不均一な放電の発生を防止して、均質なプラズマを安定して生成することができ、プラズマ処理を効率よく行うことができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図2】同上の電極の一例を示す断面図である。

【図3】同上の(a)(b)は電極を示す平面図である。

【図4】(a)(b)は同上の電極の他例を示す断面図である。

【図5】(a)(b)は同上の電極の他例を示す断面図である。

【図6】(a)(b)は同上の電極の他例を示す断面図である。

【図7】(a)(b)は同上の電極の他例を示す断面図である。

【図8】同上の電極の他例を示す断面図である。

【図9】同上の電極の他例を示す断面図である。

【図10】(a)は同上の電極の他例を示す断面図、(b)は同上の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図11】同上の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図12】(a)は同上の電極の他例を示す断面図、(b)は同上の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図13】同上の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図14】同上の他の実施の形態の一例を示す概略図である。

【図15】従来の電極を示す断面図である。

【図16】従来の電極の断面を示す写真である。

【図17】従来の電極に設けた保護層の破損を示す写真である。

【図18】本発明の電極の断面を示す写真である。

【符号の説明】

1 チャンバー

2 電極

3 電極

4 被処理物

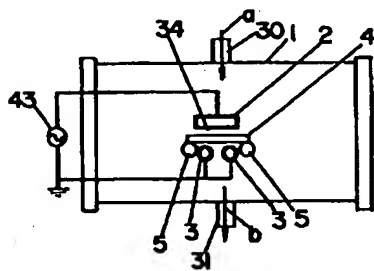
10 電極部材

12 耐食層

32 保護層

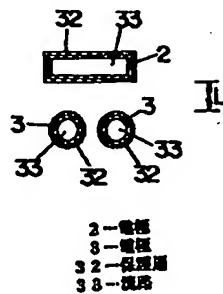
33 流路

【図1】

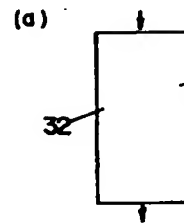


1...チャンバー  
2...電極  
3...電極  
4...被処理物

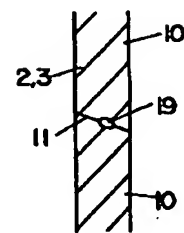
【図2】



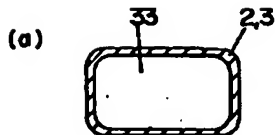
【図3】



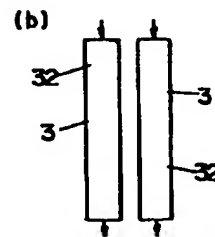
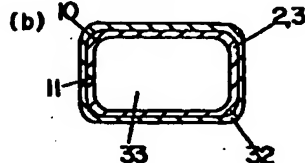
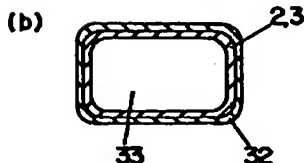
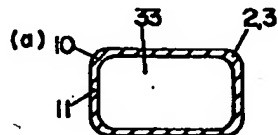
【図15】



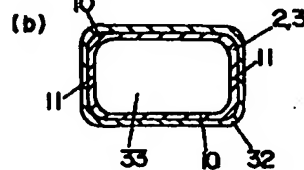
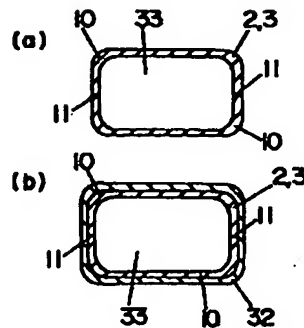
【図4】



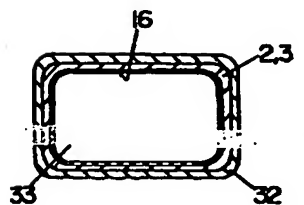
【図5】



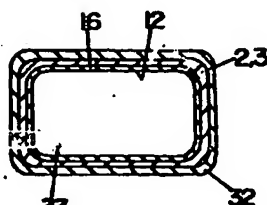
【図6】



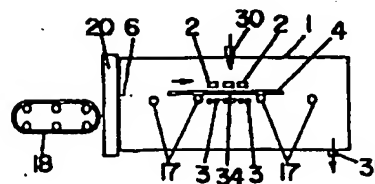
【図8】



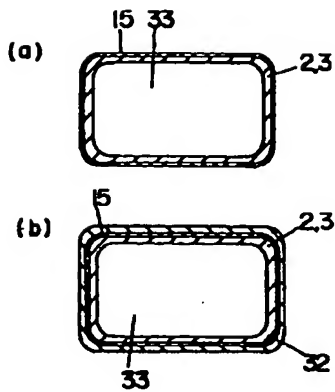
【図9】



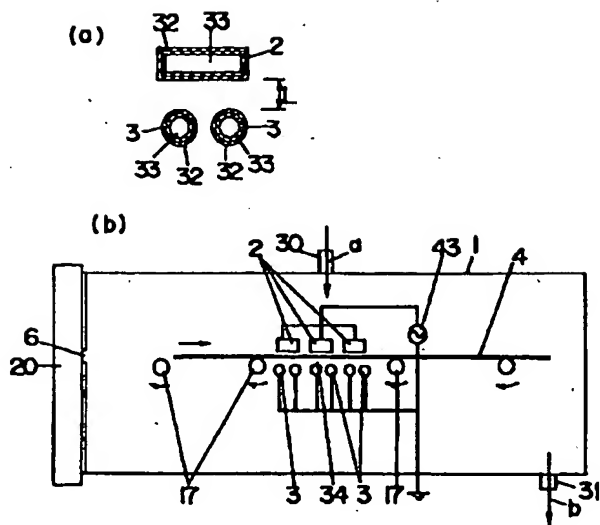
【図11】



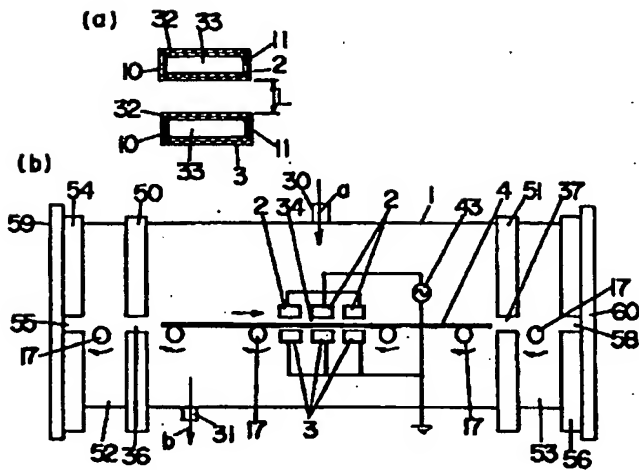
【図7】



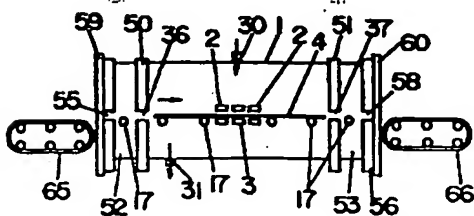
【図10】



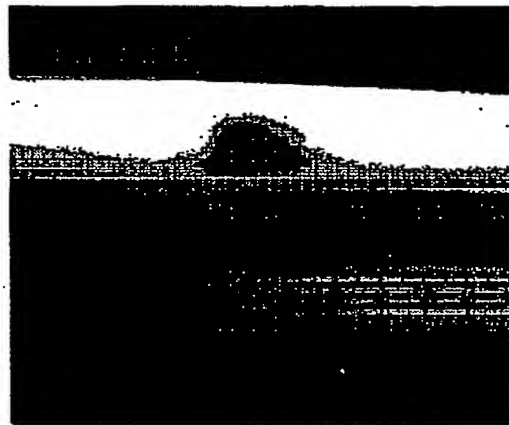
【図12】



【図13】



【图17】



x 100

SECRET

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別符号

FI

ターマド(参考)

H01L 21/3065

H01L 21/30

572A

H05H 1/46

21/302

B

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Dielectric barrier discharge is generated under the pressure near the atmospheric pressure between electrodes by impressing the electric field of the shape of an alternating current or a pulse between the electrodes which make a pair while preparing in a chamber the electrode which makes a pair and introducing the gas for plasma production in a chamber. In the plasma treatment equipment which carries out plasma treatment of the processed material introduced between electrodes with this plasma while generating the plasma from the gas for plasma production by this dielectric barrier discharge Plasma treatment equipment characterized by preparing the protective layer formed of thermal melting arrival in one [ which makes a pair / at least ] front face of an electrode, and growing into it by glassiness.

[Claim 2] Plasma treatment equipment according to claim 1 characterized by being seamless, forming in tubed the electrode which prepares a protective layer, and changing.

[Claim 3] Plasma treatment equipment according to claim 1 characterized by forming in tubed the electrode which prepares a protective layer by sticking the edge of an electrode member without an opening and joining, and changing.

[Claim 4] Plasma treatment equipment according to claim 3 characterized by joining the edge of an electrode member by high-frequency welding.

[Claim 5] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 4 characterized by forming the protective layer of glassiness in the front face of an electrode by thermal melting arrival, and growing into it after carrying out the surface roughening process of the front face of an electrode.

[Claim 6] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 5 which soaks almost, carries out, carries out thermal melting arrival of the vitreous material at 400-1000 degrees C, and is characterized for a vitreous material by spray credit or forming a protective layer and changing.

[Claim 7] A multiple-times line is plasma treatment equipment according to claim 6 which soaks and is characterized by the spray credit of a vitreous material, or forming credit and the thermal melting arrival of a vitreous material by turns, and changing a protective layer.

[Claim 8] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 7 characterized by the gas for plasma production being the mixture of gas of inert gas or inert gas, and reactant gas.

[Claim 9] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 8 characterized by cooling with a refrigerant at least one side of an electrode which makes a pair.

[Claim 10] Plasma treatment equipment according to claim 9 characterized by a refrigerant being ion exchange water.

[Claim 11] Plasma treatment equipment according to claim 9 or 10 characterized by forming the inside of the electrode formed in tubed as passage of a refrigerant, and changing.

[Claim 12] Plasma treatment equipment according to claim 11 characterized by removing the foreign matter generated on the front face by the side of the passage of an electrode in the case of formation of a protective layer.

[Claim 13] Plasma treatment equipment according to claim 11 or 12 characterized by forming an

anticorrosion layer in the front face by the side of the passage of an electrode, and growing into it.

[Claim 14] Plasma treatment equipment according to claim 9 to 13 characterized by a refrigerant having nonfreezing and insulation.

[Claim 15] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 14 characterized by a protective layer being the thickness of 0.1-2mm.

[Claim 16] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 15 characterized by a protective layer being the withstand voltage of 1-30kV.

[Claim 17] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 16 characterized by the frequency of the alternating current electric field impressed between the electrodes which make a pair being 1kHz - 200MHz.

[Claim 18] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 17 characterized by the gap between the electrodes which make a pair being 1-20mm.

[Claim 19] Plasma treatment equipment according to claim 1 to 18 characterized by forming an insulating layer in the inside of a metal chamber, and growing into it.

[Claim 20] The plasma treatment approach characterized by performing plasma treatment with plasma treatment equipment according to claim 1 to 19.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is applied to surface cleaning of the electronic parts with which precise junction is demanded especially etc. about the plasma treatment equipment and the plasma treatment approach for performing plasma treatment, such as surface cleaning of cleaning of foreign matters, such as the organic substance which exists on the surface of a processed material, exfoliation of a resist, an improvement of the adhesion of an organic film, reduction of a metallic oxide, film production, surface treatment, and the glass substrate for liquid crystal.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generating the plasma, supplying this plasma to a processed material, and using for surface treatment processing etc. is performed by impressing alternating current electric field to inter-electrode [ of a pair ] in the ambient atmosphere of the gas for plasma production, such as an argon and helium, and conventionally, generating discharge. For example, there are some which are indicated by JP,6-96718,A as plasma treatment equipment which there are some which are indicated by JP,4-358076,A as plasma treatment equipment which used the electrode of the pair of an parallel opposed type, and used the tubing-like electrode. Since such an electrode for plasma treatment equipments was metal, when used as it is, in response to the corrosion by sputtering by the plasma, or the gas for plasma production, the life was short, and the impurity produced by sputtering adhered to the processed material, there was a problem that a processed material was polluted, and there was a problem of being easy to produce abnormality discharge, further.

[0003] Then, by using for JP,6-96718,A the electrode which has a ceramic-flame-spraying layer by invention of a publication, the front face of an electrode is covered and protected in a ceramic-flame-spraying layer, and to make it the above-mentioned problem not arise is tried. However, although uniform smooth nature can be obtained if an electrode is covered with a ceramic-flame-spraying layer, a small pinhole tends [ very ] to produce a ceramic-flame-spraying layer (refer to practical use surface treatment technical conspectus (the 275th page of the 1993.3.25 edited by technical ingredient study group first edition, the 720th page)). And since the part of this pinhole did not have enough withstand voltage nature, it had the problem that electric-field concentration and spark discharge occurred in the part of a pinhole, or the ceramic-flame-spraying layer itself broke. Moreover, discharge did not occur in homogeneity by the pinhole, but there was a possibility that the effectiveness of plasma treatment might fall, or an elevated temperature might be started and damaged to a processed material. Furthermore, in order to form a ceramic-flame-spraying layer with few pinholes by thermal spraying, it had to carry out by having divided into numbers of times and having repeated the process of thermal spraying, and there was a problem that production cost started very much the time amount list being spent in covering an electrode with a ceramic-flame-spraying layer.

[0004] Then, although forming a glass plate with few pinholes than a ceramic-flame-spraying layer on the surface of an electrode was proposed by JP,6-96718,A, in this case, the adhesion of a glass plate and an electrode was low, and since a glass plate could not be formed ultra-thin, there was a problem that

discharge could not take place to homogeneity easily.

[0005] On the other hand, forming a coat by textile-glass-yarn lining on the surface of an electrode is proposed by JP,11-191500,A. Generally with the textile-glass-yarn lining approach, coating using thermal spraying of glassiness, sol gel process coating, water glass, etc. is mentioned. Especially sol gel process coating is the approach of being used for the effective target in recent years, and diluting a glassiness alkoxide (silica system alkoxide) with a solvent, and heating this for a base material, stiffening by hydrolysis, and lining glassiness on the surface of a base material. However, in sol gel process coating, since stress occurred at the time of hydrolysis and contraction distortion occurred, adhesion with a base material was low, and since it was porous, there was a problem that insulation-proof was low.

[0006] As mentioned above, although many problems generate the protective layer (protective coating) of the electrode currently performed from the former with the engine performance and property of itself, the phenomenon in which an electrode (base material) causes the engine performance of a protective layer and the fall of endurance owing to also exists further. Usually, when producing an electrode to tubed, as one or more electrode members are joined by welding etc. in many cases, for this reason it is shown in drawing 15, the minute opening (space) 19 may occur in the joint 11 which hits a part for the joint of electrodes 2 and 3 (electrode member 10) (welding seam) (the cross-section photograph for the joint which the opening produced in drawing 16 is shown). And when the opening existed in the electrode in this way, the protective layer might be destroyed by the gas by which the gas enclosed with this opening will expand heat etc., will blow off from the front face of an electrode, and blew off from the front face of an electrode the inside of discharge, and after discharge (the photograph of the electrode with which the protective layer was destroyed by drawing 17 is shown). This phenomenon is a fishscale phenomenon as used in the field of a porcelain enamel covering technique, and it enables it to make endurance high fully taking advantage of the engine performance of a protective layer to make it not generate this phenomenon.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By making this invention in view of the above-mentioned point, and there being very few pinholes, and adhesion with an electrode being high, and forming the high protective layer of insulation-proof on the surface of an electrode By being able to prevent generating of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer and exfoliation, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge, and preventing breakage of the protective layer by the fishscale phenomenon It aims at offering the plasma treatment approach using the plasma treatment equipment and this which can raise the endurance of a protective layer.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The plasma treatment equipment concerning claim 1 of this invention Dielectric barrier discharge is generated under the pressure near the atmospheric pressure among electrodes 2 and 3 by impressing the electric field of the shape of an alternating current or a pulse among the electrodes 2 and 3 which make a pair while forming the electrodes 2 and 3 which make a pair in a chamber 1 and introducing the gas for plasma production in a chamber 1. In the plasma treatment equipment which carries out plasma treatment of the processed material 4 introduced among electrodes 2 and 3 with this plasma while generating the plasma from the gas for plasma production by this dielectric barrier discharge It is characterized by forming the protective layer 32 formed of thermal melting arrival in one [ which makes a pair / at least ] front face of electrodes 2 and 3, and growing into it by glassiness.

[0009] Moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 2 of this invention is characterized by in addition to the configuration of claim 1, being seamless, forming in tubed the electrodes 2 and 3 which form a protective layer 32, and changing.

[0010] Moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 3 of this invention is characterized by forming in tubed the electrodes 2 and 3 which form a protective layer 32, and changing by in addition to the configuration of claim 1, sticking the edge of the electrode member 10 without an opening, and joining.

[0011] Moreover, in addition to the configuration of claim 3, the plasma treatment equipment concerning claim 4 of this invention is characterized by joining the edge of the electrode member 10 by high-frequency welding.

[0012] Moreover, after the plasma treatment equipment concerning claim 5 of this invention carries out the surface roughening process of the front face of electrodes 2 and 3 in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 4, it is characterized by forming the protective layer 32 of glassiness in the front face of electrodes 2 and 3 by thermal melting arrival, and growing into it.

[0013] Moreover, in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 5, it soaks almost, and carries out, thermal melting arrival of the vitreous material is carried out at 400-1000 degrees C, and the plasma treatment equipment concerning claim 6 of this invention is characterized for a vitreous material by spray credit or forming a protective layer 32 and changing.

[0014] Moreover, in addition to the configuration of claim 6, it soaks and the plasma treatment equipment concerning claim 7 of this invention is characterized by the spray credit of a vitreous material, or for a multiple-times line forming credit and the thermal melting arrival of a vitreous material by turns, and changing a protective layer 32.

[0015] Moreover, in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 7, the plasma treatment equipment concerning claim 8 of this invention is characterized by the gas for plasma production being the mixture of gas of inert gas or inert gas, and reactant gas.

[0016] Moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 9 of this invention is characterized by cooling with a refrigerant at least one side of electrodes 2 and 3 which makes a pair in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 8.

[0017] Moreover, in addition to the configuration of claim 9, the plasma treatment equipment concerning claim 10 of this invention is characterized by a refrigerant being ion exchange water.

[0018] moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 11 of this invention -- claim 9 or the configuration of 10 -- in addition, it is characterized by forming the inside of the electrodes 2 and 3 formed in tubed as passage 33 of a refrigerant, and changing.

[0019] Moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 12 of this invention is characterized by removing the foreign matter generated on the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 in the case of formation of a protective layer 32 in addition to the configuration of claim 11.

[0020] Moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 13 of this invention is characterized by in addition to claim 11 or the configuration of 12, forming the anticorrosion layer 12 in the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3, and growing into it.

[0021] Moreover, in addition to a configuration, the plasma treatment equipment concerning claim 14 of this invention is characterized by a refrigerant having nonfreezing and insulation at claim 9 thru/or either of 13.

[0022] Moreover, in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 14, the plasma treatment equipment concerning claim 15 of this invention is characterized by a protective layer 32 being the thickness of 0.1-2mm.

[0023] Moreover, in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 15, the plasma treatment equipment concerning claim 16 of this invention is characterized by a protective layer 32 being the withstand voltage of 1-30kV.

[0024] Moreover, in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 16, the plasma treatment equipment concerning claim 17 of this invention is characterized by the frequency of the alternating current electric field impressed among the electrodes 2 and 3 which make a pair being 1kHz - 200MHz.

[0025] Moreover, in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 17, the plasma treatment equipment concerning claim 18 of this invention is characterized by the gap between the electrodes 2 and 3 which make a pair being 1-20mm.

[0026] Moreover, the plasma treatment equipment concerning claim 19 of this invention is characterized by in addition to the configuration of claim 1 thru/or either of 18, forming an insulating layer in the inside of the metal chamber 1, and growing into it.

[0027] Moreover, the plasma treatment approach concerning claim 17 of this invention is characterized

by performing plasma treatment with plasma treatment equipment according to claim 1 to 16.

[0028]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained.

[0029] An example of plasma treatment equipment is shown in drawing 1. The chamber 1 formed in a cube type prepares packing, such as an O ring, in a part for a joint, airtightness is formed highly, and the installation base 5 for carrying the electrodes 2 and 3 and processed material 4 which counter up and down is formed in the chamber 1. It is arranged at the bottom, and the electrode 3 of another side where an electrode 2 is arranged as a high voltage electrode at the bottom acts as an earth electrode, respectively; and a pair (pair) is made with the electrode 2 of a piece, and two electrodes 3. Moreover, while the supply pipe 30 for introducing the gas for plasma production in a chamber 1 protrudes on the top face of a chamber 1, the exhaust pipe 31 for deriving the excessive gas for plasma production out of a chamber 1 protrudes on the inferior surface of tongue of a chamber 1. In addition, the installation base 5 is used when a processed material 4 is larger than spacing of two electrodes 3, a processed material 4 lays it in two electrodes 3, and if it can be supported, the installation base 5 is unnecessary [the base]. Moreover, the location of a supply pipe 30 or an exhaust pipe 31 is not limited to the location shown in drawing 1, but is arbitrary. Furthermore, especially the number of each of an electrode 2 and an electrode 3 is not limited, but you may make it make a pair with two or more electrodes 2, pieces, or three or more electrodes 3.

[0030] Although a chamber 1 can be formed with metals, such as synthetic resin, such as acrylic resin, and stainless steel, it is desirable to coat by forming an insulating layer in the whole inside of a chamber 1 (in the case especially of metal) with insulating materials (insulating material), such as resin ingredients, such as vitreous materials, such as porcelain enamel, and Teflon (trademark) (tetrafluoroethylene), and a ceramic ingredient. As an insulating material, vitreous materials, ceramic ingredients, etc., such as a quartz, an alumina, and a yttria partial stabilization zirconium, can be illustrated. Furthermore, the thing of the dielectric quality of the materials, such as an alumina (aluminum  $2O_3$ ), titanium oxide (it is  $TiO_2$  at a titania),  $SiO_2$  and  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  and DLC (diamond Mr. carbon coat), barium titanate, and PZT (lead titanate zirconate), can be illustrated. Moreover, the insulating material containing a magnesia ( $MgO$ ) simple substance or a magnesia can also be used. How to paste up and stick the insulating material formed in tabular to the inside of a chamber 1 as the coating approach, And powder, such as an alumina, barium titanate, titanium oxide, and PZT, is distributed in the plasma. The plasma metal spray method it is made to spray on the inside of a chamber 1, and a silica, A solvent etc. distributes minerals powder, such as tin oxide, a titania, a zirconia, and an alumina. The so-called porcelain enamel covering approach which carries out melting at the temperature of 600 degrees C or more after spraying and covering with a spray etc. to the inside of a chamber 1 (in addition as the porcelain enamel covering approach) The formation approach of the protective layer 32 to the below-mentioned electrodes 2 and 3 is also employable. And the formation approach of the glassiness film by the sol gel process, the approach of dipping the chamber 1 to the dissolved Teflon and forming a Teflon coat, the method of sticking on the inside of a chamber 1 seal-like (web material which has adhesive layer) Teflon, etc. are employable. Furthermore, the inside of a chamber 1 can also be coated with an insulating material with gaseous-phase vacuum deposition (CVD) or physical vapor deposition (PVD).

[0031] Thus, by forming and coating the inside of a chamber 1 with an insulating layer, while being able to prevent discharge from happening between electrodes 2 and 3 and the inside of a chamber 1, the power loss to an input can be prevented, the discharge effectiveness between electrodes 2 and 3 can be raised, more stable and uniform dielectric barrier discharge is attained, and the plasma can be efficiently generated to stability. In addition, the external surface of a chamber 1 may also be coated with an insulating material.

[0032] As shown in drawing 4 (a), electrodes 2 and 3 are formed in tubed (the shape of a pipe) with conductive metals, such as stainless steel, and the protective layer (protective coating layer) 32 which consists of glassiness and is formed of thermal melting arrival as shown in the front face (external surface) at drawing 4 (b) covers the whole surface, and they are prepared. Moreover, the inside (interior)

of electrodes 2 and 3 is formed as passage 33 which can pass a refrigerant. In addition, especially the configuration of electrodes 2 and 3 is not limited, but can use the thing of a square shape cross section, and the thing or the plate-like thing of a tube-like cross section in various combination.

[0033] As for electrodes 2 and 3, forming [ which does not have a joint ] seamlessly is desirable, the opening 19 as shown in drawing 15 by this can be prevented from existing in the interior of electrodes 2 and 3, and possibility that a protective layer 32 will break owing to electrodes 2 and 3 (fishscale phenomenon) can be made to decrease sharply. Such seamless electrodes 2 and 3 can be formed by seamless processing of extrusion molding etc. Moreover, if electrodes 2 and 3 are formed by extrusion molding, it is easy to change the configuration of electrodes 2 and 3, and the degree of freedom of the configuration of electrodes 2 and 3 will become large, and the mass production method of electrodes 2 and 3 of it will be attained. Moreover, press working of sheet metal of the seamless cylindrical pipe can be carried out, and the electrodes 2 and 3 of a desired configuration can also be formed. Although it is desirable to consider as a convex surface (Rth page) for equalization of dielectric barrier discharge as for the corner of electrodes 2 and 3, it becomes easy to produce the electrodes 2 and 3 which attached R to the corner by adopting press working of sheet metal for extrusion molding or a seamless cylindrical pipe.

[0034] The electrodes 2 and 3 which have at least one joint (joint) 11 are shown in drawing 5 (a) and drawing 6 (a). The electrodes 2 and 3 of drawing 5 (a) are formed by sticking one edge and other-end section of the electrode member 10 without an opening, and joining while bending and processing one tabular electrode member 10 and fabricating to tubed. That is, the opening does not exist in the joint 11 formed by part for the joint of the edges of the electrode member 10. Usually, it is difficult to stick the edge of the electrode member 10 and to join so that an opening may not occur in a joint 11 in the welding operation currently generally performed. Then, the electrodes 2 and 3 with which it is desirable using the RF (resistance) welding process which the edge of the electrode member 10 is stuck easily and can be joined, and it is this so that an opening may not occur in a joint 11, and it becomes joinable [ opening loess ] and the opening does not exist in a joint 11 can be formed easily (the cross-section photograph for a joint joined to drawing 18 by high-frequency welding is shown). Therefore, when the destructive phenomenon of the protective layer 32 by fishscale phenomenon like before can be avoided and it pours [ and ] refrigerants, such as cooling water, to passage 33, it becomes less poor [ ooze / the refrigerant from a joint 11 / and ], and destruction and degradation of the protective layer 32 by the refrigerant can be prevented, and the endurance of a protective layer 32 can be raised. As the electrodes 2 and 3 as shown in drawing 5 (a) are also shown in drawing 5 (b), the same protective layer 32 as the above is formed.

[0035] Other electrodes 2 and 3 are shown in drawing 6 (a). These electrodes 2 and 3 are formed by sticking the edge of one electrode member 10, and the edge of the electrode member 10 of another side without an opening, and joining while doubling two electrode members 10 which bent, processed and were formed in the shape of a cross-section abbreviation KO character and making it tubed. The RF (resistance) welding process same as the junction approach as the above can be used, and it is this, and electrodes 2 and 3 can be formed so that an opening may not exist in two joints 11 formed by part for the joint of the edges of the electrode member 10. In addition, three or more electrode members 10 may be joined, and electrodes 2 and 3 may be formed.

[0036] A protective layer 32 is formed by carrying out thermal melting arrival of the glassiness to the front face of electrodes 2 and 3, and can adopt and form the approach of porcelain enamel covering which is coats, such as porcelain enamel, for example, is indicated by the glass handbook (Asakura Publishing, 1991.4.10, the 12th \*\*, p191-196), the practical use surface treatment technical conspectus (the volume for technical ingredient research associations, the 1993.3.25 first edition, p731), etc. Make solvents, such as water, distribute minerals powder, such as a silica, tin oxide, a titania, a zirconia, and an alumina, and a vitreous material (cover coat) is specifically prepared. Carry out spray credit of this vitreous material to the front face of electrodes 2 and 3, or soak it in it, supply in credit (dipping) etc., and the front face of electrodes 2 and 3 is covered with a vitreous material. Then, while heat-treating the electrodes 2 and 3 to which the vitreous material adhered for 1 - 15 minutes at the temperature of 480-

1000 degrees C and evaporating the solvent of a vitreous material, it can form by making the front face of electrodes 2 and 3 carry out thermal melting arrival (joining) of the minerals powder.

[0037] Thus, by forming in the front face of electrodes 2 and 3 the protective layer 32 which consists of glassiness by thermal melting arrival. Electrodes 2 and 3 can be protected from a sputtering operation of the plasma, or the corrosive action of the gas for plasma production. Degradation of electrodes 2 and 3 can be lessened, and even if it can prevent an impurity from being generated from electrodes 2 and 3 and is prolonged use, it can avoid polluting a processed material 4 from an impurity. And compared with the protective layer formed of thermal spraying of SERAMMIKU, while the protective layer 32 of this invention can lessen a pinhole extremely, by arranging a glass plate, compared with the case where a protective layer is formed, its thickness can be thin, it can raise the adhesion over electrodes 2 and 3, and can prevent generating of abnormality discharge, such as electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge.

Furthermore, cost can be reduced in the time amount list spent on production of a protective layer 32 compared with precise ceramic flame spraying. Moreover, compared with the protective layer formed by glassiness lining of sol gel process coating etc., its adhesion with electrodes 2 and 3 is high, and since the protective layer 32 of this invention is not porous, insulation-proof is high [ the protective layer ]. In addition, although you may prepare only in one side of electrodes 2 and 3, preparing in both electrodes 2 and 3 is desirable, and, as for a protective layer 32, it can acquire the above-mentioned effectiveness certainly by this. Moreover, although you may make it form a protective layer 32 in some electrodes 2 or some electrodes 3 when using two or more electrodes 2 and 3, the effectiveness of the above [ the direction which forms a protective layer 32 in all the electrodes 2 and 3 ] becomes large and is desirable.

[0038] As for a protective layer 32, forming by two coats is desirable. Two coats is performed as follows. First, spray credit is carried out to the front face of electrodes 2 and 3, or it soaks, it supplies in credit (dipping) etc. and the front face of electrodes 2 and 3 is covered with a vitreous material, and while heat-treating the electrodes 2 and 3 to which the vitreous material adhered for 1 - 15 minutes at the temperature of 480-1000 degrees C and evaporating the solvent of a vitreous material after this, the front face of electrodes 2 and 3 is made to carry out welding (joining) of the minerals powder. Next, spray credit of the vitreous material is newly carried out, or it soaks, it supplies in credit etc. and the coat of a vitreous material is formed in the front face of the coat of the glassiness formed in the front face of electrodes 2 and 3 of welding, after this, it heat-treats for 1 - 15 minutes at the temperature of 480-1000 degrees C, and thermal melting arrival of the minerals powder is carried out to the front face of the coat of glassiness. That is, a multiple-times (2 - 3 times) line forms a protective layer 32 for the process of credit, and the process of the thermal melting arrival of a vitreous material by turns by soaking, and two coats is [ the spray credit of a vitreous material, or ] this, and its pinhole of a protective layer 32 decreases more, and it can prevent certainly generating of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge.

[0039] Furthermore, in order to give smooth nature to the front face of a protective layer 32, a shaving process may be given, it is this, the pinhole of a protective layer 32 decreases more, and generating of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge can be prevented certainly.

[0040] Moreover, before forming a protective layer 32 in the front face of electrodes 2 and 3, as shown in drawing 7 (b) after this, it is desirable [ as a surface roughening process is performed to the front face of electrodes 2 and 3 and it is shown in drawing 7 (a), it is desirable to form the surface roughening layer 15 of detailed irregularity in the front face of electrodes 2 and 3, and ] to form the protective layer 32 of glassiness in the front face of the surface roughening layer 15 of electrodes 2 and 3 by thermal melting arrival. As a surface roughening process, blasting processing of sandblasting, glass bead blasting, etc. is employable. And by forming in the front face of electrodes 2 and 3 the aftercare layer 32 which carried out the surface roughening process in this way, the adhesion of electrodes 2 and 3 and a protective layer 32 can be raised, and exfoliation of the protective layer 32 from electrodes 2 and 3 etc. can be prevented.

[0041] Moreover, a part of front face (non-coat part) of electrodes 2 and 3 in which a protective layer 32 is not formed will be oxidized thermally at an elevated temperature by the heat-treatment at the time of forming a protective layer 32 in electrodes 2 and 3. That is, when electrodes 2 and 3 are formed in tubed [ which has passage 33 ], the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 (inside) will be oxidized thermally, and foreign matters, such as an oxide, will be formed in the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 in the shape of a layer. And if refrigerants, such as water, are poured to passage 33 where such a foreign matter is formed, and electrodes 2 and 3 are used, since the corrosion (oxidization) of electrodes 2 and 3 will be promoted, reservation of the dielectric barrier discharge by which the endurance of an electrode 2 and 3 self was fallen and stabilized becomes difficult. And there is also a possibility that rust etc. may mix into a refrigerant and blinding may occur on a condenser, a pump, etc. Then, by carrying out acid cleaning of the foreign matters, such as an oxide formed in the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3, and removing them with a nitric acid, a sulfuric acid, etc., in order to avoid these phenomena As shown in drawing 8, it is desirable to form the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 as a tailing side 16, it is this, and the dielectric barrier discharge which could raise the endurance of electrodes 2 and 3 and was stabilized can be secured. Furthermore, after forming the tailing side 16, it is desirable, as shown in drawing 9 by performing chromate treatment etc. to the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 to form the anticorrosion layer (corrosion-protection-coating layer) 12 in order to prevent generating of the electrode 2 by circulation of a refrigerant, and the re-corrosion of three or to delay. The dielectric barrier discharge which could raise the endurance of electrodes 2 and 3 further, and was stabilized more in this is securable.

[0042] As for the thickness of a protective layer 32, forming in 0.1-2mm is desirable. If the thickness of a protective layer 32 is less than 0.1mm, withstand voltage will become small too much, there will be a possibility that it may become easy to produce a crack and exfoliation and it may become impossible to fully protect electrodes 2 and 3 and the thickness of a protective layer 32 will exceed 2mm, withstand voltage will become large too much, and there is a possibility that it may become impossible to be stabilized and to generate uniform dielectric barrier discharge.

[0043] Moreover, as for the withstand voltage of a protective layer 32, it is desirable to make it 1-30kV. Before dielectric barrier discharge occurs that the withstand voltage of a protective layer 32 is less than 1kV, a protective layer 32 is destroyed and a possibility that the uniform and stabilized dielectric barrier discharge cannot be generated is. Although the higher one of the withstand voltage of a protective layer 32 is desirable, since it will become that it is hard to generate the dielectric barrier discharge which it will be necessary to thicken thickness of a protective layer 32, was uniform, and was stabilized if it is going to obtain withstand voltage highly, as for the upper limit of withstand voltage, it is desirable to set it as 30kV. In addition, the withstand voltage of a protective layer 32 is set as a desired value by adjusting thickness and a presentation.

[0044] By fixing to the electrode holder which established the edge in the medial surface of a chamber 1, in the chamber 1, the electrodes 2 and 3 formed as mentioned above are made to counter up and down, and are arranged. And while the electrode 2 arranged at the bottom is electrically connected to the power source 43, the electrode 3 arranged at the bottom is grounded and discharge space 34 is formed among electrodes 2 and 3. A power source 43 generates alternating current electric field (RF electric field), impresses alternating current electric field to the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 which make a pair, and generates dielectric barrier discharge. Moreover, if a power source 43 may generate the pulse-ized electric field (pulse-like electric field) and such a power source 43 is used, it can impress the electric field pulse-ized by the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 which make a pair, and can generate dielectric barrier discharge.

[0045] As for the electrode 2 which makes a pair (it counters), and the spacing (gap) L of the upper and lower sides of three, it is desirable to set it as 1-20mm. It becomes impossible for the processed material 4 of the thick material which there is a possibility that it may become difficult for there to be a possibility that a short circuit will take place among electrodes 2 and 3 if the spacing L of electrodes 2 and 3 is less than 1mm, and discharge may not take place in discharge space 34, and for discharge space

34 to become narrow moreover, and to generate the plasma efficiently, and exceeds the thickness of 1mm further to introduce into discharge space 34, and plasma treatment cannot be performed to the processed material 4 of a thick material. Moreover, when the spacing L of electrodes 2 and 3 exceeds 20mm, there is a possibility that it may become difficult for discharge to stop being able to happen in discharge space 34 easily, and to generate the plasma efficiently.

[0046] Thus, in carrying out plasma treatment of the processed material 4 tabular by the shape of piece, such as a substrate for circuits, and a glass substrate for liquid crystal, (short length) under the pressure near the atmospheric pressure using the plasma treatment equipment formed, it carries out as follows. First, as shown in drawing 1, a processed material 4 is carried on the installation base 5, and it introduces into discharge space 34. Next, as an arrow head a shows, while supplying the gas for plasma production in a chamber 1 through a supply pipe 30, the electric field of the shape of an alternating current or a pulse are impressed to the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 used as a pair according to a power source 43. While generating the so-called dielectric barrier discharge which discharges by this through the protective layer 32 which is a dielectric to the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 used as a pair, this dielectric barrier discharge generates the plasma from the gas for plasma production. Then, plasma treatment can be performed to a processed material 4 by leaving only predetermined time amount. In addition, the excessive gas for plasma production is discharged out of a chamber 1 through an exhaust pipe 31, as an arrow head b shows.

[0047] Since plasma treatment of this invention is performed under the pressure near the atmospheric pressure (preferably 93.3-106.7 kPa (700 - 800Torr)), adjustment of a pressure is easy, although equipment becomes simple, adjustment of a pressure is unnecessary especially and it is desirable to perform plasma treatment under the atmospheric pressure which becomes unnecessary [ a decompression device etc. ].

[0048] The reduction effectiveness of the cleaning metallurgy group oxide of the organic substance which is this, for example, exists in the front face of a processed material 4 is realizable, using the mixture of gas of inert gas (rare gas) or inert gas, and reactant gas as gas for plasma production. As inert gas, although helium, an argon, neon, a krypton, etc. can be used, when the stability and economical efficiency of discharge are taken into consideration, it is desirable to use an argon and helium. Moreover, the class of reactant gas can be chosen as arbitration according to the contents of processing. For example, when performing cleaning of the organic substance which exists on the surface of a processed material, exfoliation of a resist, etching of an organic film, surface cleaning of LCD, surface cleaning of a glass plate, etc., it is desirable to use oxidizing gases, such as oxygen, air, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O. Moreover, when fluorine system gas, such as CF<sub>4</sub>, can also be used suitably and etches silicon etc. as reactant gas, it is effective to use this fluorine system gas. Moreover, when returning a metallic oxide, reducibility gas, such as hydrogen and ammonia, can be used. The addition of reactant gas is 0.1 - 5% of the weight of the range preferably 10 or less % of the weight to the whole quantity of inert gas. If the addition of reactant gas is less than 0.1 % of the weight, when there will be a possibility that a treatment effect may become low and the addition of reactant gas will exceed 10 % of the weight, there is a possibility that discharge may become unstable.

[0049] Moreover, as for the frequency of the alternating current electric field impressed to the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 used as a pair, it is desirable to set it as 1kHz - 200MHz. If the frequency of alternating current electric field is less than 1kHz, there is a possibility that it may become impossible to stabilize dielectric barrier discharge in discharge space 34 under the pressure near the atmospheric pressure, and it may become impossible to perform plasma treatment efficiently. When the frequency of alternating current electric field exceeds 200MHz, there is a possibility that the temperature rise of the plasma in discharge space 34 may become remarkable, and the life of electrodes 2 and 3 may become short, and, moreover, there is a possibility that plasma treatment equipment may be complicated and enlarged.

[0050] Moreover, as for the impression power impressed to discharge space 34, it is desirable 3 and to set it as 100 - 500 W/cm<sup>3</sup> preferably cm 20-3500W /. If the impression power impressed to discharge space 34 is less than three 20 W/cm, when the impression power which it becomes impossible to make

fully generate the plasma, and is conversely impressed to discharge space 34 will exceed 3500 W/cm<sup>3</sup>, there is a possibility that it may become impossible to obtain the stable discharge. In addition, the consistency (W/cm<sup>3</sup>) of impression power is defined by (impression power / discharge spatial body product).

[0051] While generating dielectric barrier discharge at least in performing plasma treatment as mentioned above (it contains also while having not generated dielectric barrier discharge), electrodes 2 and 3 are cooled by what a refrigerant is circulated for to passage 33 (it is made to circulate). Ion exchange water and pure water can be used as a refrigerant. By using ion exchange water and pure water, an impurity is not contained in a refrigerant and electrodes 2 and 3 become that it is hard to be corroded by the refrigerant. Moreover, it is desirable that it is the liquid which has nonfreezing at 0 degree C as a refrigerant, and has electric insulation, and incombustibility and chemical stability, for example, as for electric insulation ability, it is desirable that the withstand voltage spaced at 0.1mm is 10kV or more. The reason using the refrigerant which has the insulation of this range is for preventing the short circuit from the electrodes 2 and 3 with which the high voltage is impressed. You may be the mixed liquor which could illustrate perfluorocarbon, the hydro fluoro ether, etc. and added ethylene glycol five to 60% of the weight to pure water as a refrigerant which has such a property.

[0052] When using pure water as a refrigerant as mentioned above, a scale killer (trade name of the Japan Steel Works) can be used. A scale killer is a physical water treating unit using the electric field and the magnetic field which performs scale control and rust proofing in a cooling water circulation line etc. Although scale-ization is prevented by a scale killer's urging crystallization of a scale component by electric field and the magnetic field, and growing up a crystal greatly as a sludge By applying this to this invention, the scale layer which is a rust-proofing coat can be formed in the base of electrodes 2 and 3, it can prevent that a refrigerant contacts the base of electrodes 2 and 3 directly, and effect is taken not only to control of a scale but to the corrosion prevention and descaling of electrodes 2 and 3.

[0053] It is what cools electrodes 2 and 3 by letting a refrigerant pass during plasma production to drawing 3 (a) and (b) at passage 33 as an arrow head shows. And by this Even if it generates the plasma by the high alternating current of a frequency under the pressure near the atmospheric pressure, the temperature rise of electrodes 2 and 3 can be suppressed more. While being able to prevent thermal degradation of the electrodes 2 and 3 by the elevated temperature, as the temperature (gas temperature) of the plasma does not become high, it can lessen thermal damage on a processed material 4. Moreover, local heating of the discharge space 34 formed among electrodes 2 and 3 can be prevented, more homogeneous dielectric barrier discharge can be generated, generation of streamer discharge can be suppressed, and damage by streamer discharge of a processed material 4 can be lessened more. In addition, a refrigerant may be air. Moreover, although you may make it cool only one side among electrodes 2 and 3, the effectiveness of the above [ the direction which cools both electrodes 2 and 3 ] becomes large and is desirable. Furthermore, although some electrodes 2 or some electrodes 3 can also be cooled when two or more electrodes 2 and 3 are used, the effectiveness of the above [ the direction which cools all the electrodes 2 and 3 ] becomes large and is desirable.

[0054]

[Example] An example explains this invention concretely below.

[0055] (Example 1) Plasma treatment equipment like drawing 1 was formed using the electrodes 2 and 3 shown in drawing 2. As a chamber 1, the thing made of 520mmx352mmx200mm acrylic resin was used. An electrode 2 is formed in tubed in a square shape cross section, and used the square-pipe-steel-like electrode of SUS304 with a width-of-face [ of 32mm ] x height [ of 16mm ] x die length [ of 400mm ], and a thickness of 1.5mm. An electrode 3 is formed in tubed in a tube-like cross section, and used the tubular pipe electrode of SUS304 with a phi14mmx die length [ of 400mm ], and a thickness of 1.5mm. Moreover, the protective layer 32 of porcelain enamel was continued and formed in any front face of electrodes 2 and 3 on the whole surface. The minerals powder of a silica and an alumina is used as a raw material, and 150g (cover coat) of vitreous materials which distributed this to the solvent and were prepared is applied to the front face of electrodes 2 and 3 with a spray gun, and after that, heating fusion is carried out for 10 minutes, it can be burned at about 850 degrees C, (carrying out thermal

melting arrival), and a protective layer 32 is \*\*. And spreading and baking by the spray gun were repeated by a unit of 3 times by turns, two coats of them was given, and the protective layer 32 to which the thickness of about 0.5mm was made at homogeneity was formed. And the electrode 2 of a piece and two electrodes 3 were made to counter up and down mutually, the pair was formed, and the electrodes 2 and 3 which make this pair have been arranged in a chamber 1. At this time, gap distance L between the electrodes 2 and 3 which counter was set to 5mm.

[0056] As a processed material 4, the silicon substrate which applied negative resist by 1 micrometer was used. As gas for plasma production, 1l. / min, and an argon were mixed by 3l. / min, oxygen was mixed at a rate of 60 cc/min, and helium was supplied to the chamber 1. Moreover, ion exchange water was used as a refrigerant which cools electrodes 2 and 3.

[0057] An electrode 2 is used as a high voltage electrode, and an electrode 3 is used as an earth electrode. Impression power to the discharge space 34 between electrodes 2 and 3 under atmospheric pressure and by 250W Impress 100kHz alternating current electric field (high frequency electric field), generate dielectric barrier discharge, and the plasma is generated. The above-mentioned plasma was supplied to the processed material 4 which the installation base 5 carried and was introduced between gaps (discharge space 34) for about 20 seconds, and plasma treatment (surface reforming processing and cleaning treatment) was performed under atmospheric pressure. Consequently, the resist was able to be etched into the very uniform configuration. Moreover, most impurities other than a resist component were not detected as a result of XPS analysis. Furthermore, the discharge itself was stable and spark discharge, abnormality discharge, breakage of a protective layer 32, etc. did not occur. Moreover, even if it carried out continuous running about about six months, breakage of a protective layer 32 was not seen.

[0058] (Example 2) The processed material 4 was created by forming the circuit which screen-stencils a silver palladium paste to an alumina substrate, can be burned, carries out this, and contains the bonding pad section. As gas for plasma production, 1l. / min, and an argon were mixed by 3l. / min, oxygen was mixed at a rate of 30 cc/min, and helium was supplied to the chamber 1. Plasma treatment equipment was formed like the example 1 except these.

[0059] An electrode 2 is used as a high voltage electrode, and an electrode 3 is used as an earth electrode. Impression power to the discharge space 34 between electrodes 2 and 3 under atmospheric pressure and by 250W The above-mentioned plasma was supplied to the processed material 4 which impressed 100kHz alternating current electric field (RF electric field), and was made to generate the plasma, and the installation base 5 carried, and was introduced between gaps (discharge space 34) for about 5 seconds, and plasma treatment (surface reforming processing and cleaning treatment) was performed under atmospheric pressure.

[0060] Although the peak of the silver oxide was checked before processing as a result of XPS analysis of the bonding pad section, after processing, this peak is changing to metal silver, it was returned and the silver oxide of the bonding pad section is no longer accepted mostly. Moreover, the discharge itself was stable and spark discharge, abnormality discharge, breakage of a protective layer 32, etc. did not occur. Moreover, even if it carried out continuous running about about six months, breakage of a protective layer 32 was not seen.

[0061] (Example 1 of a comparison) It was made to be the same as that of an example 1 except having made the dielectric coat of an alumina with a thickness of 0.5mm into the protective layer 32. Consequently, a part of protective layer 32 broke in the phase which the spark discharge considered to have generated from the pinhole occurred, and discharged about about two months.

[0062] (Example 2 of a comparison) It was made to be the same as that of an example 2 except having made the dielectric coat of an alumina with a thickness of 0.5mm into the protective layer 32. Consequently, the spark discharge considered to have generated from the pinhole occurred, and some processed materials 4 were burned.

[0063] (Example 3) The plasma treatment equipment which conveys a processed material 4 by shuttle method like drawing 10 (b) using the electrodes 2 and 3 shown in drawing 10 (a), and performs plasma treatment was formed. As a chamber 1, the thing made from SUS304 of die-length [ of 800mm ] x

width-of-face [ of 860mm ] x height size of 116mm was used. the joint of a chamber 1 -- packing, such as an O ring, -- airtightness -- \*\*\*\* -- \*\*\*\*\*. Moreover, the slit-like conveyance opening 6 is formed in the chamber 1 so that the one side attachment wall may be penetrated. Moreover, conveyance \*\*\*\* 20 of the shuttle mold by which a vertical drive is carried out with pneumatic pressure etc. is formed in the outside of a side attachment wall in which the conveyance opening 6 was formed. Moreover, the roller 17 for conveyance is formed in the chamber 1. The roller 17 for conveyance is formed in order to convey a processed material 4, and it is formed free [ a rotation drive ] by the motor (M8RA25GVL by Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) which drives the pulley for a drive, a belt, and them.

[0064] An electrode 2 is formed in tubed in a square shape cross section, and used the square-pipe-steel-like electrode of SUS304 with a width-of-face [ of 32mm ] x height [ of 16mm ] x die length [ of 911mm ], and a thickness of 1.5mm. The corner of an electrode 2 is formed in the Rth page whose radius of curvatures are 1.5mm. An electrode 3 is formed in tubed in a tube-like cross section, and used the tubular pipe electrode of SUS304 with a phi14mmx die length of 911mm. Any electrodes 2 and 3 were formed without the joint of seamless processing of extrusion molding etc. (what is shown in drawing 4 ). Moreover, after performing and carrying out surface roughening of the blasting processing which used the glass bead (JIS equivalent grain size of No. 60) for the front face of electrodes 2 and 3, the protective layer 32 of porcelain enamel was continued and formed in the whole surface. The minerals powder of a silica and an alumina is used as a raw material, and about 300-500g (cover coat) of vitreous materials which distributed this to the solvent and were prepared is applied to the front face of electrodes 2 and 3 with a spray gun, and after that, heating fusion is carried out for 10 minutes, it can be burned at about 850 degrees C, (carrying out thermal melting arrival), and a protective layer 32 is \*\*. And spreading and baking by the spray gun were repeated by a unit of 3 times by turns, two coats of them was given, and the protective layer 32 to which the thickness of about 0.5mm was made at homogeneity was formed. The withstand voltage of this protective layer 32 was 20kV. Moreover, after forming a protective layer 32, the tailing side 16 as removed the foreign matter formed in the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 and shown in drawing 8 was formed by enclosing acid cleaning liquid (Jusco pickle 21 made from Japanese Surface chemistry) with the passage 33 inside electrodes 2 and 3, and leaving it for 120 minutes.

[0065] And the electrodes 2 and 3 which make a pair were formed in the chamber 1 by putting in order and arranging the electrode [ two or more (three pieces) ] 2 and the electrode [ two or more (six pieces) ] 3 in a chamber 1 so that the electrode 2 of a piece and two electrodes 3 might counter up and down mutually. At this time, gap distance L between the electrodes 2 and 3 used as a pair (it counters up and down) was set to 3mm, and set distance between the adjoining electrode 2 and 2 (pitch) to 40mm. In addition, electrodes 2 and 3 were fixed with the electrode holder prepared in the side face inside a chamber 1 so that it might see from the vertical inside of a chamber 1 and abbreviation fluctuating might become symmetrical.

[0066] As a processed material 4, the glass substrate for LCD with a 750mmx600mmx thickness of 0.7mm (No.1737 made from Matsunami Glass) was used. As gas for plasma production, helium was mixed by 8l. / min, oxygen was mixed at a rate of 100 cc/min, and the chamber 1 was supplied.

Moreover, the temperature control of the refrigerant was carried out to 20 degrees C with the chiller (HYW1047 made from CKD), using pure water as a refrigerant which cools electrodes 2 and 3.

[0067] Impression power to the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 which use an electrode 2 as a high voltage electrode, use an electrode 3 as an earth electrode, and make a pair under atmospheric pressure and by 1600W While impressing 100kHz alternating current electric field (high frequency electric field), generating dielectric barrier discharge and generating the plasma to discharge space 34 Plasma treatment (surface reforming processing and cleaning treatment) was performed under atmospheric pressure with the plasma which conveys a processed material 4 by the bearer rate of 74 mm/sec, and is generated in discharge space 34. In addition, as a power source 43, SPG 100-1000 by Shinko Electric Co., Ltd. was used.

[0068] The processed material 4 was conveyed as follows and plasma treatment was carried out. First, as shown in drawing 11 , a processed material 4 is put on the conveyors 18, such as a band conveyor

formed in the before [ conveyance \*\*\*\* 20 of a chamber 1 ] side, and it conveys even just before conveyance \*\*\*\* 20. Next, if a processed material 4 approaches just before conveyance \*\*\*\* 20, conveyance \*\*\*\* 20 will be made to upper-drive, the conveyance opening 6 will be opened wide, and a processed material 4 is carried in in a chamber 1 from the conveyance opening 6. If a processed material 4 is completely carried in in a chamber 1, conveyance \*\*\*\* 20 will be made to drive the bottom, the conveyance opening 6 will be blockaded, and the inside of a chamber 1 will be sealed. Moreover, the processed material 4 introduced in the chamber 1 is carried on the roller 17 for conveyance, and is introduced into discharge space 34 by the rotation drive of the roller 17 for conveyance.

[0069] And being conveyed toward the conveyance opening 6 and the opposite side with the roller 17 for conveyance, the processed material 4 introduced in the chamber 1 moves in discharge space 34, and plasma treatment is continuously carried out. Or only predetermined time amount stops a processed material 4 in discharge space 34, and is made to perform plasma treatment to a processed material 4 by stopping the rotation drive of the roller 17 for conveyance, and interrupting conveyance of a processed material 4. Thus, after performing plasma treatment to a processed material 4, a processed material 4 is conveyed toward the conveyance opening 6 side by carrying out the rotation drive of the roller 17 for conveyance counterclockwise. If a processed material 4 approaches the conveyance opening 6, conveyance \*\*\*\* 20 will be made to upper-\*\*\*\*, the conveyance opening 6 of a chamber 1 will be opened wide, and the processed material 4 by which plasma treatment was carried out will be derived from a chamber 1 by a rotation drive and conveyor 18 of the roller 17 for conveyance. Then, conveyance \*\*\*\* 20 is made to drive the bottom, the conveyance opening 6 is blockaded, and the inside of a chamber 1 is sealed. Thus, plasma treatment can be performed to a processed material 4. In addition, that the processed material 4 approached conveyance \*\*\*\* 20 detected by the mirror reflective mold sensor (CX-281R by SUNX, Ltd.).

[0070] And although whenever [ contact angle / of water ] was 45 degrees in the unsettled processed material 4 before performing plasma treatment, in the processed material 4 after performing plasma treatment, whenever [ contact angle / of water ] became 7 degrees. Moreover, there was almost no variation in whenever [ contact angle / of the water in the front face of the processed material which performed plasma treatment ], and it was within the limits of with an average [ of 7 degrees ] \*\*3 degrees. Moreover, the discharge itself was stable and spark discharge, abnormality discharge, breakage of a protective layer 32, etc. did not occur. Moreover, even if it carried out continuous running about about six months, breakage of a protective layer 32 was not seen. Moreover, foreign matters, such as rust, were not able to mix with a refrigerant and rust generating of the passage 33 of electrodes 2 and 3 was also able to be controlled by acid cleaning.

[0071] (Example 4) The plasma treatment equipment which conveys a processed material 4 by in-line method like drawing 12 (b) using the electrodes 2 and 3 shown in drawing 12 (a), and performs plasma treatment was formed. As a chamber 1, the thing made from SUS304 of die-length [ of 800mm ] x width-of-face [ of 860mm ] x height size of 116mm was used. As for the joint of a chamber 1, airtightness is maintained by packing, such as an O ring. Moreover, while the slit-like carrying-in opening 36 penetrates and is prepared in one side attachment wall 50 among the side attachment walls 50 and 51 with which a chamber 1 counters, the carrying-in opening 36 and the taking-out opening 37 of the shape of a slit which counters are penetrated and formed in the side attachment wall 51 of another side. Moreover, while the carrying-in side relaxation room 52 is established in the outside of one side attachment wall 50, the taking-out side relaxation room 53 is established in the outside of the side attachment wall 51 of another side. The carrying-in side relaxation room 52 and the taking-out side relaxation room 53 are added in order to ease that the open air, such as air, flows into a chamber 1 through the carrying-in opening 36 and the taking-out opening 37, while easing that the gas for plasma production flows out of a chamber 1 through the carrying-in opening 36 and the taking-out opening 37.

[0072] Moreover, while the carrying-in opening 36 and the inlet port 55 of the shape of a slit which counters penetrate and are established in the outer wall 54 of the carrying-in side relaxation room 52, the taking-out opening 37 and the outlet 58 of the shape of a slit which counters are penetrated and established in the outer wall 56 of the taking-out side relaxation room 53. Furthermore, while the inlet-

port door 59 of the inline type by which a vertical drive is carried out with pneumatic pressure etc. is formed in the outside of the outer wall 54 of the carrying-in side relaxation room 52, the outlet door 60 of the inline type by which a vertical drive is carried out with pneumatic pressure etc. is formed in the outside of the outer wall 56 of the taking-out side relaxation room 53. Moreover, the same roller 17 for conveyance as an example 3 is formed in the inside of a chamber 1 and the carrying-in side relaxation room 52, and the taking-out side relaxation room 53.

[0073] Electrodes 2 and 3 are formed in a square shape cross section, and used the square-pipe-steel-like electrode of SUS304 with a width-of-face [ of 32mm ] x height [ of 16mm ] x die length [ of 911mm ], and a thickness of 1.5mm. The corner of electrodes 2 and 3 is formed in the Rth page whose radius of curvatures are 1.5mm. Electrodes 2 and 3 are what bent and processed one electrode member 10, fabricated to a tube, and joined the edges in high-frequency welding (what is shown in drawing 5). When the joint 11 of these electrodes 2 and 3 was cut, as shown in drawing 18, the opening did not exist. Moreover, after performing the same blasting processing as an example 3 in the front face of electrodes 2 and 3, the protective layer 32 of the same porcelain enamel as an example 3 was continued and formed in the whole surface. Moreover, after forming a protective layer 32, the tailing side 16 as removed the foreign matter formed in the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 and shown in drawing 9 was formed by enclosing acid cleaning liquid (Jusco pickle 21 made from Japanese Surface chemistry) with the passage 33 inside electrodes 2 and 3, and leaving it for 180 minutes. Furthermore, after forming the tailing side 16, by enclosing chromate treatment liquid with the passage 33 inside electrodes 2 and 3, and leaving it for 120 minutes, chromate treatment was performed and the anticorrosion layer 12 as shown in the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3 at drawing 9 was formed.

[0074] And the electrodes 2 and 3 which make a pair were formed in the chamber 1 by putting in order and arranging the electrode [ two or more (three pieces) ] 2 and the electrode [ two or more (three pieces) ] 3 in a chamber 1 so that the electrode 2 of a piece and the electrode 3 of a piece might counter up and down mutually. At this time, gap distance L between the electrodes 2 and 3 used as a pair (it counters up and down) was set to 3mm, and set distance (pitch) between the adjoining electrode 2 and 2 (electrodes 3 and 3) to 40mm. In addition, electrodes 2 and 3 were fixed with the electrode holder prepared in the side face inside a chamber 1 so that it might see from the vertical inside of a chamber 1 and abbreviation fluctuating might become symmetrical.

[0075] As a processed material 4, the same glass substrate for LCD as an example 3 was used. As gas for plasma production, helium was supplied to the chamber 1 at a rate of 8l. / min. Moreover, the temperature control of the refrigerant was carried out to 20 degrees C with the chiller (HYW1047 made from CKD), using ion exchange water as a refrigerant which cools electrodes 2 and 3.

[0076] Impression power to the discharge space 34 between the electrodes 2 and 3 which use an electrode 2 as a high voltage electrode, use an electrode 3 as an earth electrode, and make a pair under atmospheric pressure and by 1600W While impressing 100kHz alternating current electric field (high frequency electric field), generating dielectric barrier discharge and generating the plasma to discharge space 34 Plasma treatment (surface reforming processing and cleaning treatment) was performed under atmospheric pressure with the plasma which conveys a processed material 4 by the bearer rate of 200 mm/sec, and is generated in discharge space 34. In addition, as a power source 43, SPG 100-1000 by Shinko Electric Co., Ltd. was used.

[0077] The processed material 4 was conveyed as follows and plasma treatment was carried out. First, as shown in drawing 13, a processed material 4 is put on the carrying-in conveyors 65, such as a band conveyor formed in the before [ the inlet-port door 59 of a chamber 1 ] side, and it conveys even just before the inlet-port door 59. Next, if a processed material 4 approaches just before the inlet-port door 59, the inlet-port door 59 will be made to upper-drive, an inlet port 55 will be opened wide, and a processed material 4 is carried in in a chamber 1 through the carrying-in side relaxation room 52 and the carrying-in opening 36 from an inlet port 55. If a processed material 4 is completely carried in in a chamber 1, the inlet-port door 59 will be made to drive the bottom, an inlet port 55 will be blockaded, and the inside of a chamber 1 will be sealed. Moreover, the processed material 4 introduced in the

chamber 1 is carried on the roller 17 for conveyance, and is introduced into discharge space 34 by the rotation drive of the roller 17 for conveyance.

[0078] And plasma treatment of the processed material 4 introduced in the chamber 1 is carried out continuously, being conveyed toward the taking-out opening 37 with the roller 17 for conveyance. Or only predetermined time amount stops a processed material 4 in discharge space 34, and is made to perform plasma treatment to a processed material 4 by stopping the rotation drive of the roller 17 for conveyance, and interrupting conveyance of a processed material 4. Thus, after performing plasma treatment to a processed material 4, a processed material 4 is conveyed toward the taking-out opening 37 side by carrying out the rotation drive of the roller 17 for conveyance. If a processed material 4 is taken out from a chamber 1 through the taking-out opening 37 at the taking-out side relaxation room 53 and approaches an outlet 58, the outlet door 60 will be made to upper-\*\*\*\*\*, an outlet 58 will be opened wide, and the processed material 4 by which plasma treatment was carried out will be derived from a chamber 1 by a rotation drive and the taking-out conveyor 66 of the roller 17 for conveyance. Then, the outlet door 60 is made to drive the bottom, an outlet 58 is blockaded, and the inside of a chamber 1 is sealed. Thus, plasma treatment can be performed to a processed material 4. In addition, that the processed material 4 approached conveyance \*\*\*\* 20 detected by the mirror reflective mold sensor (CX-281R by SUNX, Ltd.).

[0079] And although whenever [ contact angle / of water ] was 45 degrees in the unsettled processed material 4 before performing plasma treatment, in the processed material 4 after performing plasma treatment, whenever [ contact angle / of water ] became 5 degrees. Moreover, there was almost no variation in whenever [ contact angle / of the water in the front face of the processed material which performed plasma treatment ], and it was within the limits of with an average [ of 5 degrees ] \*\*4 degrees. Moreover, the discharge itself was stable and spark discharge, abnormality discharge, breakage of a protective layer 32, etc. did not occur. Moreover, even if it carried out continuous running about about six months, breakage (a fishscale phenomenon, exfoliation, etc.) of a protective layer 32 was not seen. Moreover, foreign matters, such as rust, were not able to mix with a refrigerant and rust generating of the passage 33 of electrodes 2 and 3 was also able to be controlled by acid cleaning and chromate treatment.

[0080] (Example 3 of a comparison) The configuration of those other than an electrode 2 and 3 formed plasma treatment equipment like the example 4, and performed plasma treatment to the processed material 4 like the example 4. Electrodes 2 and 3 are formed in tubed in a square shape cross section, and used the square-pipe-steel-like electrode of SUS304 with a width-of-face [ of 32mm ] x height [ of 16mm ] x die length [ of 911mm ], and a thickness of 1.5mm. The corner of an electrode 2 is formed in the Rth page whose radius of curvatures are 1.5mm. Electrodes 2 and 3 are what doubled the electrode member 10 of the shape of two cross-section abbreviation KO character, made it tubed, and joined the edges by the usual welding (the configuration of electrodes 2 and 3 is the same as what is shown in drawing 6 ). Moreover, after performing the same blasting processing as an example 3 for parts other than 20mm of the edge in the front face of electrodes 2 and 3, the protective layer 32 of the same porcelain enamel as an example 3 was continued and formed in the whole surface. Moreover, neither acid cleaning nor chromate treatment was performed to the passage 33 inside electrodes 2 and 3.

[0081] When continuous running of it was carried out to the example 3 about about three weeks although the engine performance of the plasma treatment in the early stages of operation was practically equal when plasma treatment was performed using this plasma equipment, and plasma treatment was performed, the protective layer 32 was damaged by the cause appropriate for the fishscale phenomenon generated in the joint 11 (welding-seam part) of electrodes 2 and 3. When cross-section cutting inspection was carried out and electrodes 2 and 3 were observed in this damaged part, the opening existed in the joint 11 as shown in drawing 15 and drawing 16 . Moreover, the exfoliation of a protective layer 32 shown in drawing 17 at the edge of the electrodes 2 and 3 which omit blasting processing was looked at by the part. Furthermore, rust was mixed in the refrigerant a little, and when cross-section cutting inspection was carried out and electrodes 2 and 3 were observed, rust was generated on the front face by the side of the passage 33 of electrodes 2 and 3.

[0082] (Example 5) As shown in drawing 14, the insulating layer 70 was formed in the whole inside of a chamber 1 in the plasma treatment equipment of an example 4. This insulating layer 70 was a porcelain enamel coat, and after calcinating it for 10 minutes at about 850 degrees C once, carrying out thermal melting arrival of the glassiness, after it carried out spray credit of the same lower \*\*\*\*\* as the vitreous material of an example 3 once, and carrying out spray credit of the same enamel as the above and a vitreous material once after this, it was formed by calcinating for 10 minutes at about 850 degrees C once, and carrying out thermal melting arrival of the glassiness. The withstand voltage of this insulating layer 70 was about 0.1mm in thickness in about 2kV.

[0083] Moreover, while setting spacing of the electrodes 2 and 3 used as a pair (it counters) to 10mm, the lower electrode 3 was grounded from the inside of the chamber 1 bottom to 10mm upper part. Other configurations performed plasma treatment like the example 4.

[0084] With this plasma treatment equipment, between electrodes 2 and 3 and a chamber 1, abnormality discharge did not occur but stable and uniform dielectric barrier discharge was able to be secured in discharge space 34.

[0085] (Example 4 of a comparison) Plasma treatment equipment was formed like the example 5 except having not formed an insulating layer 70 in the inside of a chamber 1.

[0086] Since an electrode 3 was in 10mm and a near distance from the bottom inside of a chamber 1 when the same plasma treatment as an example 5 is performed using this equipment, the phenomenon appropriate for [ in part ] abnormality discharge between an electrode 3 and the bottom inside of a chamber 1 occurred.

[0087]

[Effect of the Invention] Invention of claim 1 of this invention prepares in a chamber the electrode which makes a pair as mentioned above. Dielectric barrier discharge is generated under the pressure near the atmospheric pressure between electrodes by impressing the electric field of the shape of an alternating current or a pulse between the electrodes which make a pair while introducing the gas for plasma production in a chamber. In the plasma treatment equipment which carries out plasma treatment of the processed material introduced between electrodes with this plasma while generating the plasma from the gas for plasma production by this dielectric barrier discharge Since the protective layer formed in one [ which makes a pair / at least ] front face of an electrode of thermal melting arrival by glassiness, is prepared An electrode can be protected from a sputtering operation of the plasma, or the corrosive action of the gas for plasma production. Degradation of an electrode can be lessened, and even if it can prevent an impurity from being generated from an electrode and is prolonged use, it can avoid polluting a processed material from an impurity. And compared with the protective layer formed of thermal spraying of SERAMMIKU, very few protective layers can be formed for a pinhole. Moreover, when forming a protective layer by arranging a glass plate, it compares. It is thin and the adhesion over an electrode can form a high protective layer. Further It compares with the protective layer formed by textile-glass-yarn lining of sol gel process coating etc. The high protective layer of adhesion or insulation-proof to an electrode can be formed, and early degradation of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer and exfoliation, thermal breakage of a processed material, and an electrode and generating of uneven discharge can be prevented.

[0088] Since invention of claim 2 of this invention is seamless and forms in tubed the electrode which prepares a protective layer, as an opening cannot be formed in the interior of an electrode, it can prevent breakage of the protective layer by the fishscale phenomenon, it can raise the endurance of a protective layer, and, moreover, can produce the electrode of the configuration of arbitration easily by mass production method.

[0089] Moreover, since invention of claim 3 of this invention forms in tubed the electrode which prepares a protective layer by sticking the edge of an electrode member without an opening and joining, as an opening cannot be formed in the interior of a part for a joint, i.e., the electrode, of an electrode member, it can prevent breakage of the protective layer by the fishscale phenomenon, and can raise the endurance of a protective layer.

[0090] Moreover, since invention of claim 4 of this invention joins the edge of an electrode member by

high-frequency welding, an electrode member can be easily stuck without an opening, it can join, and it can produce easily the electrode which does not have an opening in a part for the joint of an electrode member.

[0091] Moreover, since invention of claim 5 of this invention forms the protective layer of glassiness in the front face of an electrode by thermal melting arrival after carrying out the surface roughening process of the front face of an electrode, it can raise the adhesion of an electrode and a protective layer and can prevent exfoliation of the protective layer from an electrode.

[0092] Moreover, about a vitreous material, since soak almost, it carries out, thermal melting arrival of the vitreous material is carried out at 400-1000 degrees C and a protective layer is formed, invention of claim 6 of this invention is spray credit or the thing which adhesion with an electrode can be highly ultra-thin, can form a protective layer with few pinholes, and can prevent generating of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer and exfoliation, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge.

[0093] Moreover, invention of claim 7 of this invention is the spray credit or the thing which adhesion with an electrode can form very few protective layers of a pinhole highly, and can prevent certainly generating of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer and exfoliation, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge since it soaks and a multiple-times line forms a protective layer for credit and the thermal melting arrival of a vitreous material by turns of a vitreous material.

[0094] Moreover, since the gas for plasma production is the mixture of gas of inert gas or inert gas, and reactant gas, invention of claim 8 of this invention can generate the stable dielectric barrier discharge, is stabilized and can generate the homogeneous plasma.

[0095] Moreover, since invention of claim 9 of this invention cools with a refrigerant at least one side of an electrode which makes a pair, as the temperature rise of an electrode can be suppressed more and the temperature (gas temperature) of the plasma does not become high, it can lessen thermal damage on a processed material. Moreover, local heating of the discharge space formed between electrodes can be prevented, more homogeneous dielectric barrier discharge can be generated, generation of streamer discharge can be suppressed, and damage by streamer discharge of a processed material can be lessened more. Furthermore, thermal degradation of an electrode can be lessened.

[0096] Moreover, as for invention of claim 10 of this invention, since a refrigerant is ion exchange water, an impurity is not contained in a refrigerant and an electrode becomes is hard to be corroded by the refrigerant.

[0097] Moreover, since invention of claim 11 of this invention forms the inside of the electrode formed in tubed as passage of a refrigerant, it can make cooling effectiveness of the electrode by the refrigerant high, and can suppress the temperature rise of an electrode and the plasma efficiently.

[0098] Moreover, since invention of claim 12 of this invention removes the foreign matter generated on the front face by the side of the passage of an electrode in the case of formation of a protective layer, it can prevent promotion of the corrosion of the electrode by the foreign matter, can raise the endurance of an electrode, and can secure the dielectric barrier discharge stabilized.

[0099] Moreover, since invention of claim 13 of this invention forms an anticorrosion layer in the front face by the side of the passage of an electrode, it can prevent generating of the corrosion of the electrode by circulation of a refrigerant, or can be delayed, can raise the endurance of an electrode, and can secure the dielectric barrier discharge stabilized.

[0100] Moreover, without freezing a refrigerant, since a refrigerant has nonfreezing and insulation, invention of claim 14 of this invention can prevent the short circuit from an electrode, and can obtain the dielectric barrier discharge stabilized while being able to cool the electrode certainly.

[0101] Moreover, since a protective layer is the thickness of 0.1-2mm, it is hard coming to generate a crack and exfoliation in a protective layer, and invention of claim 15 of this invention can fully protect an electrode, can be stabilized in uniform dielectric barrier discharge, and can make it generate.

[0102] Moreover, since a protective layer is the withstand voltage of 1-30kV, invention of claim 16 of this invention can prevent breakage of the protective layer by impression of inter-electrode alternating

current electric field, can be stabilized and can generate uniform dielectric barrier discharge.

[0103] Moreover, since the frequency of the alternating current electric field impressed between the electrodes which make a pair is 1kHz - 200MHz, invention of claim 17 of this invention can suppress the temperature rise of the plasma while being able to stabilize dielectric barrier discharge, and can perform efficiently plasma treatment homogeneous and stabilized as the life of an electrode did not become short.

[0104] Moreover, since the gap between the electrodes which make a pair is 1-20mm, it can be stabilized certainly, and invention of claim 18 of this invention can generate dielectric barrier discharge, and can generate the plasma efficiently.

[0105] Moreover, since invention of claim 19 of this invention forms an insulating layer in the inside of a metal chamber, it can prevent the power loss to an input, and can raise the discharge effectiveness between electrodes while being able to prevent discharge from happening between an electrode and the inside of a chamber, and the more stable and uniform dielectric barrier discharge of it is attained.

[0106] Since invention of claim 20 of this invention performs plasma treatment with plasma treatment equipment according to claim 1 to 9, generating of electric-field concentration, spark discharge, destruction of a protective layer and exfoliation, thermal breakage of a processed material, and uneven discharge can be prevented, it is stabilized, the homogeneous plasma can be generated, and plasma treatment can be performed efficiently.

---

[Translation done.]